

EP • **US** PCT

## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)  
[PCT 18 条、PCT 規則 43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 FWA0-26	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/08814	国際出願日 (日.月.年) 13.12.00	優先日 (日.月.年) 14.12.99
出願人 (氏名又は名称) 三井化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 (PCT 18 条) の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。  
☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 (PCT 規則 38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし  
☐ 出願人は図を示さなかった。  
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G59/62, C08G59/40, C08L63/00, G02F1/1339

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G59/62, C08G59/40, C08L63/00-10,  
G02F1/1339

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 07-109405, A (三井東圧化学株式会社), 25. 4月. 1995 (25. 04. 95) 特許請求の範囲, [0009] - [0010] 段落 (ファミリーなし)	1-21
A	JP, 11-246743, A (三井化学株式会社), 14. 9月. 1999 (14. 09. 99) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-21
A	JP, 11-326923, A (株式会社リコー), 26. 11月. 1999 (26. 11. 99) 特許請求の範囲, [0028] 段落 (ファミリーなし)	1-21
A	EP, 839820, A2 (Daimler-Benz Aktiengesellschaft),	1-21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 03. 01

国際調査報告の発送日

13.03.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

印

4J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455





C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	6. 5月. 1998 (06. 05. 98) クレーム & JP, 1 0-168428, A, 特許請求の範囲	

1

2



PATENT COOPERATION TREATY

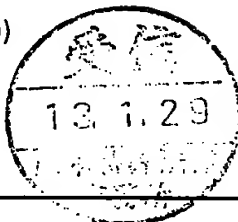
09/890564

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF RECEIPT OF  
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))



To:

FUJIMOTO, Eisuke  
Fujimoto Patent & Law Office  
Room 317  
Sanno Grand Building 3F  
14-2, Nagata-cho 2-chome  
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0014  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 17 January 2001 (17.01.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference FWAO-26	International application No. PCT/JP00/08814

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

MITSUI CHEMICALS, INC. (for all designated States except US)  
KITAMURA, Tadashi et al (for US)

International filing date : 13 December 2000 (13.12.00)  
Priority date(s) claimed : 14 December 1999 (14.12.99)  
16 June 2000 (16.06.00)

Date of receipt of the record copy  
by the International Bureau : 03 January 2001 (03.01.01)

List of designated Offices :

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR  
National : CN, KR, US, VN

## ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
- ☒ confirmation of precautionary designations
- ☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer:  Shinji GARASHI  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--



## INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. It is the applicant's responsibility to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

## CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

## REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08814

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G59/62, C08G59/40, C08L63/00, G02F1/1339

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G59/62, C08G59/40, C08L63/00-10,  
G02F1/1339

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 07-109405, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 25 April, 1995 (25.04.95), Claims; Par. Nos. [0009] to [0010] (Family: none)	1-21
A	JP, 11-246743, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 14 September, 1999 (14.09.99), Claims (Family: none)	1-21
A	JP, 11-326923, A (Ricoh Company, Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), Claims; Par. No. [0028] (Family: none)	1-21
A	EP, 839820, A2 (Daimler-Benz Aktiengesellschaft), 06 May, 1998 (06.05.98), Claims & JP, 10-168428, A Claims	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 March, 2001 (06.03.01)

Date of mailing of the international search report  
13 March, 2001 (13.03.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.





PCT COOPERATION TREATY

09/890564

From the INTERNATIONAL BUREAU

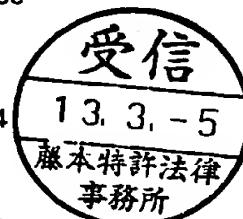
PCT

**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

FUJIMOTO, Eisuke  
Fujimoto Patent & Law Office  
Room 317  
Sanno Grand Building 3F  
14-2, Nagata-cho 2-chome  
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0014  
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 23 February 2001 (23.02.01)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference FWAO-26	
International application No. PCT/JP00/08814	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al	International filing date (day/month/year) 13 December 2000 (13.12.00)  Priority date (day/month/year) 14 December 1999 (14.12.99)

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
14 Dece 1999 (14.12.99)	11/353846	JP	12 Febr 2001 (12.02.01)
16 June 2000 (16.06.00)	2000/180661	JP	12 Febr 2001 (12.02.01)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Taïeb Akremi

Telephone No. (41-22) 338.83.38

13.



13.

13.

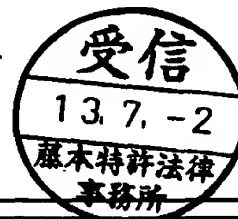
## PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

FUJIMOTO, Eisuke  
Fujimoto Patent & Law Office  
Room 317  
Sanno Grand Building 3F  
14-2, Nagata-cho 2-chome  
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0014  
JAPONDate of mailing (day/month/year)  
21 June 2001 (21.06.01)Applicant's or agent's file reference  
FWAO-26

## IMPORTANT NOTICE

International application No.  
PCT/JP00/08814International filing date (day/month/year)  
13 December 2000 (13.12.00)Priority date (day/month/year)  
14 December 1999 (14.12.99)Applicant  
MITSUI CHEMICALS, INC. et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
- KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
- CN,EP,VN

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 21 June 2001 (21.06.01) under No. WO 01/44342

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

J. Zahra

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38

2022

2022

2022

特許協力条約に基づく国際出願

願 書

出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。

受理官の記入欄
国際出願番号 PCT/890564
国際出願日 13.12.00
(受領印) 受領印
出願人又は代理人の登録番号 (希望する場合、最大12字) FWA0-26

第 I 欄 発明の名称

液晶表示セル用シール剤、液晶表示セルシール剤用組成物及び液晶表示素子

第 II 欄 出願人

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

三井化学株式会社 MITSUI CHEMICALS, INC.  
〒100-6070 日本国東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
2-5, Kasumigaseki 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-6070  
JAPAN

☐ この欄に記載した者は、  
発明者でもある。

電話番号:  
03-3592-4099

ファクシミリ番号:  
03-3592-4219

加入電話番号:

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の  
指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国

☒ 米国を除くすべての指定国

☐ 米国のみ

☐ 追記欄に記載した指定国

第 III 欄 その他の出願人又は発明者

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

北 村 正 KITAMURA Tadashi  
〒259-1212 日本国神奈川県平塚市岡崎2679-1  
2679-1, Okazaki, Hiratsuka-shi, Kanagawa  
259-1212 JAPAN

この欄に記載した者は  
次に該当する:

☐ 出願人のみである。

☒ 出願人及び発明者である。

☐ 発明者のみである。  
(ここにレ印を付したとき  
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名): 日本国 JAPAN

住所(国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の  
指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国

☐ 米国を除くすべての指定国

☒ 米国のみ

☐ 追記欄に記載した指定国

☒ その他の出願人又は発明者が続欄に記載されている。

第 IV 欄 代理人又は共通の代表者、通知のあて名

次に記載された者は、国際機関において出願人のために行動する:

☒ 代理人

☐ 共通の代表者

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

11233 弁理士 藤本 英介 FUJIMOTO Eisuke  
10114 弁理士 神田 正義 KANDA Masayoshi  
〒100-0014 日本国東京都千代田区永田町二丁目14番2号  
山王グランドビルディング3階317区  
藤本特許法律事務所内  
c/o Fujimoto Patent & Law Office, Room 317  
Sanno Grand Building 3F.  
14-2, Nagata-cho 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0014 JAPAN

電話番号:  
03-3593-2361

ファクシミリ番号:  
03-3593-2822

加入電話番号:

☐ 通知のためのあて名: 代理人又は共通の代表者が選任されておらず、上記枠内に特に通知が送付されるあて名を記載している場合は、レ印を付す。



## 第 III 欄の続き その他の出願人又は発明者

この続表を使用しないときは、この用紙を願書に含めないこと。

氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

前 田 直

MAEDA Sunao

〒299-0125 日本国千葉県市原市有秋台西 2 - 5、

C 1 7 - 1 0 5

C17-105, 2-5, Yushudainishi, Ichihara-shi, Chiba

299-0125 JAPAN

この欄に記載した者は、次に該当する:

☐ 出願人のみである。☒ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。  
(ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍 (国名): 日本国 JAPAN

住所 (国名): 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☒ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

この欄に記載した者は、次に該当する:

☐ 出願人のみである。☐ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。  
(ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍 (国名):

住所 (国名):

この欄に記載した者は、次の指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

この欄に記載した者は、次に該当する:

☐ 出願人のみである。☐ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。  
(ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍 (国名):

住所 (国名):

この欄に記載した者は、次の指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名 (名称) 及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

この欄に記載した者は、次に該当する:

☐ 出願人のみである。☐ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。  
(ここにレ印を付したときは、以下に記入しないこと)

国籍 (国名):

住所 (国名):

この欄に記載した者は、次の指定国についての出願人である:

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国☐ その他の出願人又は発明者が他の続表に記載されている。





## 第Ⅴ欄 国の指定

規則 4.9(a)の規定に基づき次の指定を行う (該当する□にレ印を付すこと： 少なくとも1つの□にレ印を付すこと)。

## 広域中絶育年

- ☐ AP ARIPO 中絶育年： GH ガーナ Ghana, GM ガンビア Gambia, KE ケニア Kenya, LS レソト Lesotho, MW マラウイ Malawi, SD スーダン Sudan, SL シェラ・レオネ Sierra Leone, SZ スワジランド Swaziland, UG ウガンダ Uganda, ZW ジンバブエ Zimbabwe, 及びハラレプロトコルと特許協力条約の締結国である他の国
- ☐ EA ユーラシア中絶育年： AM アルメニア Armenia, AZ アゼルバイジャン Azerbaijan, BY ベラルーシ Belarus, KG キルギス Kyrgyzstan, KZ カザフスタン Kazakhstan, MD モルドヴァ Republic of Moldova, RU ロシア Russian Federation, TJ タジキスタン Tajikistan, TM トルクメニスタン Turkmenistan, 及びユーラシア特許条約と特許協力条約の締結国である他の国
- ☒ EP ヨーロッパ中絶育年： AT オーストリア Austria, BE ベルギー Belgium, CH and LI スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein, CY キプロス Cyprus, DE ドイツ Germany, DK デンマーク Denmark, ES スペイン Spain, FI フィンランド Finland, FR フランス France, GB 英国 United Kingdom, GR ギリシャ Greece, IE アイルランド Ireland, IT イタリア Italy, LU ルクセンブルグ Luxembourg, MC モナコ Monaco, NL オランダ Netherlands, PT ポルトガル Portugal, SE スウェーデン Sweden, 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締結国である他の国
- ☐ OA OAPI 中絶育年： BF ブルキナ・ファソ Burkina Faso, BJ ベナン Benin, CF 中央アフリカ Central African Republic, CG コンゴ Congo, CI コートジボアール Côte d'Ivoire, CM カメルーン Cameroon, GA ガボン Gabon, GN ギニア Guinea, GW ギニア・ビサウ Guinea-Bissau, ML マリ Mali, MR モリタニア Mauritania, NE ニジェール Niger, SN セネガル Senegal, TD チャード Chad, TG トーゴ Togo, 及びアフリカ知的所有権機構のメンバー国と特許協力条約の締結国である他の国 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には点線の上に記載する)

## 国内中絶育年 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には点線の上に記載する)

- |   |   |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AE アラブ首長国連邦 United Arab Emirates                       | <input type="checkbox"/> LR リベリア Liberia  |
| <input type="checkbox"/> AL アルバニア Albania                                       | <input type="checkbox"/> LS レソト Lesotho   |
| <input type="checkbox"/> AM アルメニア Armenia                                       | <input type="checkbox"/> LT リトアニア Lithuania   |
| <input type="checkbox"/> AT オーストリア Austria                                      | <input type="checkbox"/> LU ルクセンブルグ Luxembourg  |
| <input type="checkbox"/> AU オーストラリア Australia                                   | <input type="checkbox"/> LV ラトヴィア Latvia  |
| <input type="checkbox"/> AZ アゼルバイジャン Azerbaijan                                 | <input type="checkbox"/> MD モルドヴァ Republic of Moldova                                   |
| <input type="checkbox"/> BA ボスニア・ヘルツェゴヴィナ Bosnia und Herzegovina                | <input type="checkbox"/> MG マダガスカル Madagascar   |
|   | <input type="checkbox"/> MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> BB バルバドス Barbados                                      | <input type="checkbox"/> MN モンゴル Mongolia   |
| <input type="checkbox"/> BG ブルガリア Bulgaria                                      | <input type="checkbox"/> MW マラウイ Malawi   |
| <input type="checkbox"/> BR ブラジル Brazil   | <input type="checkbox"/> MX メキシコ Mexico   |
| <input type="checkbox"/> BY ベラルーシ Belarus                                       | <input type="checkbox"/> NO ノールウェー Norway   |
| <input type="checkbox"/> CA カナダ Canada  | <input type="checkbox"/> NZ ニュー・ジーランド New Zealand                                       |
| <input type="checkbox"/> CH and LI スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein | <input type="checkbox"/> PL ポーランド Poland  |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN 中国 China                                 | <input type="checkbox"/> PT ポルトガル Portugal  |
| <input type="checkbox"/> CU キューバ Cuba   | <input type="checkbox"/> RO ルーマニア Romania   |
| <input type="checkbox"/> CZ チェコ Czech Republic                                  | <input type="checkbox"/> RU ロシア Russian Federation                                      |
| <input type="checkbox"/> DE ドイツ Germany   | <input type="checkbox"/> SD スーダン Sudan  |
| <input type="checkbox"/> DK デンマーク Denmark                                       | <input type="checkbox"/> SE スウェーデン Sweden   |
| <input type="checkbox"/> EE エストニア Estonia                                       | <input type="checkbox"/> SG シンガポール Singapore  |
| <input type="checkbox"/> ES スペイン Spain  | <input type="checkbox"/> SI スロヴェニア Slovenia   |
| <input type="checkbox"/> FI フィンランド Finland                                      | <input type="checkbox"/> SK スロヴァキア Slovakia   |
| <input type="checkbox"/> GB 英国 United Kingdom                                   | <input type="checkbox"/> SL シェラ・レオネ Sierra Leone  |
| <input type="checkbox"/> GD グレナダ Grenada  | <input type="checkbox"/> TJ タジキスタン Tajikistan   |
| <input type="checkbox"/> GE ギルジア Georgia  | <input type="checkbox"/> TM トルクメニスタン Turkmenistan                                       |
| <input type="checkbox"/> GH ガーナ Ghana   | <input type="checkbox"/> TR トルコ Turkey  |
| <input type="checkbox"/> GM ガンビア Gambia   | <input type="checkbox"/> TT トリニダード・トバゴ Trinidad and Tobago                              |
| <input type="checkbox"/> HR クロアチア Croatia                                       | <input type="checkbox"/> UA ウクライナ Ukraine   |
| <input type="checkbox"/> HU ハンガリー Hungary                                       | <input type="checkbox"/> UG ウガンダ Uganda   |
| <input type="checkbox"/> ID インドネシア Indonesia                                    | <input checked="" type="checkbox"/> US 米国 United States of America                      |
| <input type="checkbox"/> IL イスラエル Israel  |   |
| <input type="checkbox"/> IN インド India   | <input type="checkbox"/> UZ ウズベキスタン Uzbekistan  |
| <input type="checkbox"/> IS アイスランド Iceland                                      | <input checked="" type="checkbox"/> VN ヴィエトナム Viet Nam                                  |
| <input type="checkbox"/> JP 日本 Japan  | <input type="checkbox"/> YU ユーゴスラヴィア Yugoslavia   |
| <input type="checkbox"/> KE ケニア Kenya   | <input type="checkbox"/> ZA 南アフリカ共和国 South Africa                                       |
| <input type="checkbox"/> KG キルギス Kyrgyzstan                                     | <input type="checkbox"/> ZW ジンバブエ Zimbabwe  |
| <input type="checkbox"/> KP 北朝鮮 Democratic People's Republic of Korea           |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR 韓国 Republic of Korea                     |   |
| <input type="checkbox"/> KZ カザフスタン Kazakhstan                                   |   |
| <input type="checkbox"/> LC セント・ルシア Saint Lucia                                 |   |
| <input type="checkbox"/> LK スリ・ランカ Sri Lanka                                    |   |

下の□は、この様式の施行後に特許協力条約の締結国となった国を指定するためのものである

- ☐ \_\_\_\_\_
- ☐ \_\_\_\_\_
- ☐ \_\_\_\_\_

指定の確認の宣言：出願人は、上記の指定に加えて、規則 4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約の下で認められる他の全ての国の指定を行う。ただし、この宣言から除く旨の表示を追記欄にした国は、指定から除かれる。出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日から15日が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。(指定の確認は、指定を付する通知の提出と指定手数料及び確認手数料の納付からなる。この確認は、優先日から15日以内に受理官庁へ提出しなければならない。)

1

2

3

第VI欄 優先権主張書

☐ 他の優先権主張（先の出願）が追記欄に記載されている

先の出願日 (日、月、年)	先の出願番号	先の出願		
		国内出願：国名	広域出願：*広域官庁名	国際出願：受理官庁名
(1) 14.12.99	平成11年特許願 第353846号	日本国 JAPAN		
(2) 16.06.00	特願 2000-180661	日本国 JAPAN		
(3)				

☒ 上記( )の番号の先の出願（ただし、本国際出願が提出される受理官庁に対して提出されたものに限る）のうち、次の( )の番号のものについては、出願書類の認証簿を作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁（日本国特許庁の長官）に対して請求している。： (1), (2)

\*先の出願が、ARIPOの特許出願である場合には、その先の出願を行った工業所有権の保護のためのパリ条約同盟国の少なくとも1ヶ国を追記欄に表示しなければならない（規則4.10(b)(ii)）。追記欄を参照。

第VII欄 国際調査機関

国際調査機関（ISA）の選択

先の調査結果の利用請求：当該調査の照会（先の調査が、国際調査機関によって既に実施又は請求されている場合）

出願日（日、月、年）

出願番号

国名（又は広域官庁）

ISA / JP

第VIII欄 照合欄：出願書の書数

この国際出願の用紙の枚数は次のとおりである。

願書 ..... 4 枚  
明細書（配列表を除く）..... 137 枚  
請求の範囲 ..... 4 枚  
要約書 ..... 1 枚  
図面 ..... 枚  
明細の配列表 ..... 枚  
合 計 ..... 146 枚

この国際出願には、以下にチェックした書類が添付されている。

- ☒ 手数料計算用紙
- ☒ 納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面
- ☒ 国際事務局の口座への振込みを証明する書面
- ☒ 別個の記名押印された委任状
- ☐ 包括委任状の写し
- ☐ 記名押印（署名）の説明書
- ☐ 優先権書類（上記第VI欄の( )の番号を記載する）
- ☐ 国際出願の翻訳文（翻訳に使用した言語名を記載する）
- ☐ 寄託した微生物又は他の生物材料に関する書面
- ☐ スクレオチド又はアミノ酸配列表（フレキシブルディスク）
- ☐ その他（書類名を詳細に記載する）

要約書とともに提示する図面：

本国際出願の使用言語名： 日本語

第IX欄 提出者の記名押印

各人の氏名（名称）を記載し、その次に押印する。

藤本英介



神田正義



1. 国際出願として提出された書類の実際の受理の日

受理官庁記入欄

2. 図面

☐ 受理された

☐ 不足図面がある

3. 国際出願として提出された書類を補充する書類又は図面であって

その後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）

4. 特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補充の期間内の受理の日

5. 出願人により特定された  
国際調査機関

ISA / JP

6. ☐ 調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない

国際事務局記入欄

記録原本の受理の日

11

11

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 6 月 21 日 (21.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/44342 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 59/62, 59/40, (72) 発明者; および  
C08L 63/00, G02F 1/1339 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北村 正 (KITA-MURA, Tadashi) [JP/JP]; 〒259-1212 神奈川県平塚市岡崎2679-1 Kanagawa (JP). 前田 直 (MAEDA, Sunao) [JP/JP]; 〒299-0125 千葉県市原市有秋台西2-5 C17-105 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/08814
- (22) 国際出願日: 2000 年 12 月 13 日 (13.12.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 藤本英介, 外 (FUJIMOTO, Eisuke et al.); 〒100-0014 東京都千代田区永田町二丁目14番2号 山王グランドビルディング3階317区 藤本特許法律事務所内 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): CN, KR, US, VN.  
特願平 11/353846  
1999 年 12 月 14 日 (14.12.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).  
特願平 2000-180661  
2000 年 6 月 16 日 (16.06.2000) JP 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP). 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SEALING AGENT FOR LIQUID-CRYSTAL DISPLAY CELL, COMPOSITION FOR SEALING AGENT FOR LIQUID-CRYSTAL DISPLAY CELL, AND LIQUID-CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称: 液晶表示セル用シール剤、液晶表示セルシール剤用組成物及び液晶表示素子

(57) Abstract: A sealing agent for liquid-crystal display elements which is one for liquid-crystal display cells and gives a cured object having a water absorption of 2 wt.% or lower; a composition for the sealing agent for liquid-crystal display cells, the composition comprising (1) an epoxy resin, (2) a hardener comprising a polyhydric phenol compound, a polyhydric phenolic resin, and esters of these, and (3) a curing accelerator comprising at least one member selected among alkylurea derivatives and phosphazene compounds; and a liquid-crystal display element produced with the composition. The display element can retain long-term display (quality) stability in a high-temperature high-humidity atmosphere.

(57) 要約:

液晶表示素子のシール剤であって、該硬化体の吸水率が2質量%以下である液晶表示セル用シール剤、ならびに(1)エポキシ樹脂と(2)多価フェノール化合物、多価フェノール樹脂及びそれらのエステル化物からなる硬化剤及び(3)アルキル尿素誘導体及び、またはフォスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる硬化促進剤とを含有する液晶表示セルシール剤用組成物を用いて製造された液晶表示素子は、高温多湿環境下での長時間表示(品位)安定性が確保できる。



## 明 細 書

液晶表示セル用シール剤、液晶表示セルシール剤用組成物及び液晶表示素子

## 5 技術分野

本発明は、液晶表示セル用シール剤、液晶表示セルシール剤用組成物および液晶表示素子とその製造方法に関する。

## 背景技術

- 10 近年、パーソナルコンピュータをはじめ各種機器の表示パネルとして軽量薄型の特徴を有した液晶表示パネルが広く使用されるようになった。そして、その使用環境も厳しくなっていると共に、液晶表示素子は大型、均質かつ高品位な物が望まれている。

- ところで、液晶表示セルシール剤用組成物とは、液晶表示セルを構成する部材  
15 として重要な透明電極や配向膜を適宜配した透明なガラス基板又は透明プラスチック基板の間に液晶を封入し、それが外部に漏れないように封じ込めたセルを形成するために用いられる熱硬化性樹脂組成物を言う。また、液晶表示セル用シール剤とは液晶表示セルシール剤用組成物の硬化物を言う。

- 20 1 液型熱硬化性の液晶表示セルシール剤用組成物として、例えば溶剤を適宜含むエポキシ樹脂主剤とジヒドラジド系硬化剤とからなる 1 液型熱硬化性の液晶表示セルシール剤用組成物が提案されている。これらの組成物群は、液晶セルのシール特性に関する基本的な性能、すなわち常態下の接着シール性、耐熱性、電気絶縁性、液晶非汚染性等は満足するが、さらに高温多湿環境下で液晶表示素子の表示品位を更に向上させることが可能な高品位かつ高耐久性の液晶表示セルシール剤用組成物が強く求められている実態がある。すなわち、近年では、特に高品位かつ高耐久性に優れた液晶表示素子が必要とされている。また同時に、液晶表  
25

示素子の信頼性確保の点から、枚葉型熱プレス加熱接着方式による液晶表示素子の製造方法に適合可能な液晶表示セルシール剤用組成物の出現も熱望されている。

ここで、高品位とは、高精彩で、かつ表示乱れの無い、シール際近傍まで表示機能が確保されていることなどを意味する。また、耐久性とは、該表示素子をそれらの表示機能が過酷な環境下においても長期間確保できるという意味である。

前記のような社会的背景から、解決すべき課題とは、従来以上に高品位、かつ高耐久性の液晶表示素子を製造可能ならしめる液晶表示セル用シール剤に欠く事が出来ない物性の究明であり、新規な液晶表示セルシール剤用組成物の提供である。より詳しくは、高温多湿環境下においても長時間安定した液晶表示素子機能を保持した液晶表示パネルの製造を可能とすると共に、多段熱プレス方式はもとより真空枚葉型または剛体枚葉型のいずれかの熱プレス加熱接着方式にも対応可能なシール剤用組成物、特にシール剤用組成物の硬化体が低吸水性に富むことはもとより、組成物由来の遊離イオン濃度が少なく、硬化体が水蒸気ガスバリアー性（低透湿性）に富み、高剛性かつ高靱性で、接着シール耐久性、液晶非汚染性、特に寸法安定性に優れた新規な液晶表示セルシール剤用組成物を提供すること、ならびにその液晶表示セルシール剤用組成物を用いてなる液晶表示素子の製造方法の提供であり、そのためには、高耐久性の液晶表示セル用シール剤に必須な物性の究明が必要である。

## 発明の開示

本発明者等は、鋭意研究の結果、エポキシ樹脂、特定の硬化剤、特定の硬化促進剤、必要に応じて特定のゴム状ポリマー微粒子、無機質充填剤、シランカップリング剤、更に必要に応じて、特定の溶剤、特定の高軟化点アクリルポリマー微粒子、特定の導電性ビーズ、特定のギャップ出しコントロール剤とをそれぞれ特定範囲で含有するエポキシ樹脂樹脂組成物とすることによって、上記課題が解決されることを見いだし、本発明を完成した。



すなわち、下記<1>乃至<21>を提供するものである。

(1) 液晶表示セルシール剤用組成物の硬化体からなる液晶表示素子のシール剤であって、該硬化体の吸水率が2質量%以下であることを特徴とする液晶表示セル用シール剤。

5      (2) 厚み100  $\mu\text{m}$ の硬化膜を通過する80℃透湿度が200  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$  h r s以下であることを特徴とする上記(1)記載の液晶表示セル用シール剤。

(3) シール剤0.1質量部に対し、液晶1質量部の割合で、145℃、1時間接触させた後の液晶の比抵抗値が、接触前の液晶の比抵抗値の250倍以下であることを特徴とする上記(1)又は(2)記載の液晶表示セル用シール剤。

10      (4) エポキシ樹脂を多価フェノール化合物、多価フェノール樹脂及びそれらのエステル化物から選んだ少なくとも一種からなる硬化剤で硬化したものであることを特徴とする上記(1)乃至(3)のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤。

15      (5) アルキル尿素誘導体及びフォスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる硬化促進剤を用いたものであることを特徴とする上記(4)記載の液晶表示セル用シール剤。

20      (6) (1) エポキシ樹脂と(2) 多価フェノール化合物、多価フェノール樹脂及びそれらのエステル化物から選んだ少なくとも一種からなる硬化剤及び(3) アルキル尿素誘導体、フォスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる硬化促進剤とを含有してなる液晶表示セルシール剤用組成物。

25      (7) (1) エポキシ樹脂20乃至88.9質量部と(2) 多価フェノール化合物、多価フェノール樹脂及びそれらのエステル化物から選んだ少なくとも一種からなる硬化剤10乃至50質量部及び(3) アルキル尿素誘導体、フォスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる硬化促進剤0.1乃至20質量部とを含有してなる上記(6)記載の液晶表示セルシール剤用組成物。

(8) 組成物と同質量の純水とを混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が1

0 mS/m以下であることを特徴とする上記(6)又は(7)記載の液晶表示セルシール剤用組成物。

(9) 組成物の硬化体の吸水率が2質量%以下であることを特徴とする上記(6)又は(7)記載の液晶表示セルシール剤用組成物。

5 (10) 組成物の硬化膜の厚み100  $\mu\text{m}$ を通過する80℃透湿度が200 g/m<sup>2</sup>・24 h r s以下であることを特徴とする上記(6)又は(7)記載の液晶表示セルシール剤用組成物。

(11) 組成物0.1質量部に対し、液晶1質量部の割合で、145℃、1時間接触させた後の液晶の比抵抗値が、接触前の液晶の比抵抗値の250倍以下であることを特徴とする上記(6)又は(7)記載の液晶表示セルシール剤用組成物。

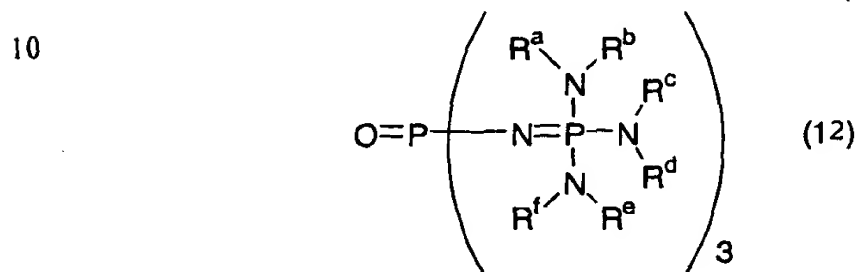
(12) 0℃以下の軟化点温度を持ち、その一次粒子の平均粒子径が5  $\mu\text{m}$ 以下であるゴム状ポリマー微粒子を液晶表示セルシール剤用組成物中に占める割合で1及至25質量%含有してなる上記(6)又は(7)記載の液晶表示セルシール剤用組成物。

15 (13) 硬化剤が、フェノールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、脂環化合物変性フェノールノボラック樹脂、脂環化合物変性ナフトールノボラック樹脂、多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂、多価フェノール単量体、ポリビニルフェノール、ビニルフェノール共重合体、ポリイソプロペニルフェノール、ポリイソプロペニルフェノール共重合体、エステル化フェノールノボラック樹脂、エステル化フェノールアラルキル樹脂、エステル化ナフトールノボラック樹脂、エステル化ナフトールアラルキル樹脂、エステル化脂環化合物変性フェノールノボラック樹脂、エステル化脂環化合物変性ナフトールノボラック樹脂、エステル化多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂、エステル化多価フェノール単量体、エステル化ポリビニルフェノール、エステル化ビニルフェノール共重合体、エステル化ポリイソプロペニルフェノール、エステル化ポリイソプロペニルフェノール共重合体から選んだ少

なくとも一種である上記（６）又は（７）記載の液晶表示セルシール剤用組成物。

（１４）アルキル尿素誘導体が、３－（ｐ－クロロフェニル）－１，１－ジメチル尿素、３－（ｏ，ｐ－ジクロロフェニル）－１，１－ジメチル尿素、２，４－[ビス（１，１－ジメチル尿素）]トルエン、２，６－[ビス（１，１－ジメチル尿素）]トルエンから  
 5 選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする上記（６）又は（７）記載の液晶表示セルシール剤用組成物。

（１５）フォスファゼン化合物が一般式（１２）で示される少なくとも１種であることを特徴とする上記（６）又は（７）記載の液晶表示セルシール剤用組成物。



15 （但し、式中 $\text{R}^{\text{a}}$ は乃至 $\text{R}^{\text{f}}$ は水素原子、炭素数１乃至１０の直鎖、分岐または環状のアルキル基、または炭素数６乃至１０のアリールまたはアラルキル基を表し、全て同一であっても異なってもよい。）

（１６）上記（６）又は（７）記載の組成物１００質量部に対し、さらに、導電性ビーズ１乃至１５質量部を含有してなる液晶表示セルシール剤用組成物。

20 （１７）上記（１）乃至（５）のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤を用いた液晶表示素子。

（１８）上記（６）乃至（１６）のいずれかに記載の液晶表示セルシール剤用組成物を用いて得られる液晶表示素子。

（１９）ＴＮ液晶、ＳＴＮ液晶、強誘電液晶、反強誘電液晶のいずれかを用いて  
 25 なる液晶表示素子の製造に際し、上記（６）乃至（１６）のいずれかに記載の液晶表示セルシール剤用組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板

の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、50乃至120℃の温度でプレキュアー後、もう一方の対基板を位置合わせを行って重ね合わせ、仮固定後、その対基板を80乃至200℃で熱圧縮処理し、該対基板を1乃至7  $\mu\text{m}$ の範囲で均質な厚みに接合固定して液晶表示セルを作り、該セル内に液晶材料を注入し、注入孔を光硬化型液晶シール剤組成物または2液型液晶シール剤組成物で封孔させることを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

(20) TN液晶、STN液晶、強誘電液晶、反強誘電液晶のいずれかを用いてなる液晶表示素子の製造に際し、上記(6)乃至(16)のいずれかに記載の液晶表示セルシール剤用組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、50乃至120℃の温度でプレキュアー後、液晶を滴下させて空気を閉じ込めない様にもう一方の対基板を重ね合わせ、位置合わせして仮固定後、その対基板を80乃至150℃で熱圧縮処理し、該対基板を1乃至7  $\mu\text{m}$ の範囲で均質な厚みに接合固定させた後、呼吸孔を光硬化型液晶シール剤組成物または2液型液晶シール剤組成物で封孔させることを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

(21) 上記(19)又は(20)記載の液晶表示素子の製造方法によって得られる液晶表示素子。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の液晶表示セル用シール剤とは、液晶表示素子のシール剤であって、(イ)該硬化体の吸水率が2質量%以下である液晶表示セル用シール剤である。

ここで、吸水率とは、液晶表示セル用シール剤を煮沸水に30分浸漬後の重量増加率で表わされる吸水率である。

また、本発明の液晶表示セル用シール剤では、前記(イ)の性質と共に、(ロ)該液晶表示セル用シール剤の厚み100  $\mu\text{m}$ を通過する80℃透湿度が200  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{hrs}$ 以下であることを併せ持つことが好ましい。該100

$\mu$ 当たりの透湿度は下記の換算式より求められる。

$$\text{透湿度} = \text{実測透湿度} \times [\text{検体のフィルム膜厚} (\mu\text{m}) / 100]$$

更に好ましくは、

(ハ) 液晶表示セル用シール剤 0.1 質量部に対し、液晶 1 質量部の割合で、1  
5 45℃、1 時間接触させた後の液晶の比抵抗値が、接触前の液晶の比抵抗値の 2  
50 倍以下であることが望ましい。

すなわち、本発明の液晶表示セル用シール剤は、前記 (イ) の性質を有するものであり、好ましくは (ロ) 又は (ハ) から選ばれた 1 種または 2 種の性質が同時に確保されて成る液晶表示セルシール剤である。

10 本発明の液晶表示セル用シール剤では、該硬化体を煮沸水に 30 分浸漬後の吸水率が 2 質量%以下であることが極めて肝要なことである。そうすることで得られる液晶表示素子は、高温多湿の過酷な環境下で使用されても表示品位を高い状態に長期間保つことが可能となるからである。

より詳しくは、高品位、かつ高耐久性の液晶表示素子を製造可能ならしめる液晶表示セル用シール剤の具備すべき必須な性質のひとつが、前記 (イ) であるということである。同様に、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物の硬化体の性質として前記 (イ) の性質を具備していることが好ましいということである。

本願発明の液晶表示セル用シール剤は、好ましくは該硬化体の煮沸水浸漬 30 分後の吸水率が 1.7 質量%未満、より好ましくは 1.3 質量%未満、特に好ま  
20 しくは 0.6 質量%未満であることが望ましい。

また、本発明の液晶表示セル用シール剤では、上記 (イ) と共に、(ロ) 100  $\mu\text{m}$  厚みの硬化膜を通過する 80℃、95% 相対湿度環境下、24 時間水蒸気透過量で表される 80℃ 透湿度が 200  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{hrs}$  以下であることが一層好ましい。そうすることで得られる液晶表示素子の高温多湿環境下での表示  
25 品位ならびに応答速度の低下抑制効果を確保できるからである。さらに好ましくは 80℃ 透湿度が、100  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{hrs}$  以下であり、特に好ましくは 5

0 g/m<sup>2</sup>・24hrs以下である。

また、本発明の液晶表示セル用シール剤では、上記（イ）又は（イ）、（ロ）に加えて、（ハ）液晶表示セル用シール剤0.1質量部に対し液晶1質量部の割合で、145℃、1時間接触させた後の液晶の比抵抗値が、接触前の液晶の比抵抗値の250倍以下であることが好ましい。そうすることで得られる液晶表示素子の長期の表示信頼性が確保できるからである。より好ましくは、100倍以下、さらに好ましくは50倍以下であることである。

このような性質を満たす液晶表示セル用シール剤として、本発明ではエポキシ樹脂を多価フェノール化合物、多価フェノール樹脂及びそれらのエステル化物からなる硬化剤で硬化したものであること、さらにそれに加えて、アルキル尿素誘導体及びフォスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる硬化促進剤を用いて硬化したものであることが良いことを見出した。そうすることで高品位ならびに高耐久性に富む液晶表示素子が製造可能になる。

また、更に本発明の液晶表示セル用シール剤では、前記した（イ）乃至（ハ）の性質と共に、さらに下記の（ニ）乃至（ト）から選ばれた少なくとも一つまたは二つ以上の性質を併せて有する液晶表示セル用シール剤であることが特に好ましい。

（ニ）ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が85℃以上であること。

（ホ）サーモメカニカルアナライザー（TMA）から求めた0℃乃至80℃の線膨張係数が $9 \times 10^{-5}$ mm/mm/℃以下であること。

（ヘ）20℃ショアー硬度Dが70以上であること。

（ト）動的粘弾性測定から求めた100乃至150℃の貯蔵弾性率が $1 \times 10^5$ 乃至 $1 \times 10^8$ Paの範囲にあること。

これらの特性について詳しく述べる。

サーモメカニカルアナライザー（Thermomechanical analyser：TMA）より求められたガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が85℃以上にあることが好ましく、そうす

ることで、得られる液晶表示素子が60℃を越える高温域での長期間の表示品位安定性が確保、向上するから好ましい。より好ましくは、T<sub>g</sub>が90℃以上であること、特に好ましくはT<sub>g</sub>が100乃至180℃の範囲であることである。

5       また、サーモメカニカルアナライザー（TMA）から求めた0℃乃至80℃の線膨張係数が $9 \times 10^{-5}$ mm/mm/℃以下であれば、得られる液晶表示素子の寸法安定性ひいてはギャップ幅安定性が確保でき、好ましい。より好ましくは $7 \times 10^{-5}$ mm/mm/℃未満、特に好ましくは $5 \times 10^{-5}$ mm/mm/℃未満である。

10       さらに、動的粘弾性測定から求めた100乃至150℃の貯蔵弾性率が $1 \times 10^5$ 乃至 $1 \times 10^8$ Paの範囲にあること好ましく、該貯蔵弾性率が $1 \times 10^5$ Pa以上であれば、得られる液晶表示素子が、例えば60乃至80℃の高温にさらされた際のシール剛性が確保でき、好ましい。また $1 \times 10^8$ Pa以下とすることでシール層が靱性に富み、しいては得られる液晶表示素子が高耐久性に優れるものとなる。

15       また、本発明の液晶表示用シール剤では、硬化体の20℃ショアー硬度Dが70以上であることが好ましい。それによって得られる液晶表示セルは、高レベルの剪断接着力が確保できる。

20       前記（二）乃至（ト）に示す性質は、前記のエポキシ樹脂、多価フェノール化合物、多価フェノール樹脂及びそれらのエステル化物からなる硬化剤、アルキル尿素誘導体及びフォスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる硬化促進剤に、必要に応じて、更に無機質充填剤、ゴム状ポリマー微粒子を量比をかえて加えることにより達成することができる。

25       次に、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物とは、（1）エポキシ樹脂と（2）多価フェノール化合物、多価フェノール樹脂及びそれらのエステル化物から選ばれる少なくとも1種からなる硬化剤および（3）アルキル尿素誘導体及びフォ

スファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる硬化促進剤とを含有してなる液晶表示セルシール剤用組成物である。さらに必要に応じて、無機質充填剤、シランカップリング剤、ゴム状ポリマー微粒子、溶剤等を含有させることにより、一次接着シール性、液晶非汚染性、靱性性と耐熱剛性バランスなど、基本的

5 高品位、かつ高耐久性の表示セル用シール剤組成物として必要される特性はもとより、特にこれまで達し得なかった熱硬化性の液晶表示セルシール剤用組成物の硬化体に関わる性質で吸水率2質量%以下、ならびに80℃透湿度が $200\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ 時間}$ 以下という高機能化が可能となった。

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物は、その硬化体の沸騰水浸漬30分

10 後の吸水率が2.0質量%以下、好ましくは1.7質量%未満である。そうすることで得られる液晶表示素子は、高温多湿の過酷な環境下で使用されても表示品位を高い状態で長期間保つことが可能となるからである。該硬化体の煮沸水浸漬30分後の吸水率が1.3質量%未満であることがより好ましく、特に好ましくは0.6質量%未満である。

さらに、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、その硬化膜100 $\mu\text{m}$ 厚みの硬化膜を通過する80℃、95%相対湿度環境下、24時間の水蒸気透過量で表される80℃透湿度が $200\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ 以下であることは一層好ましい。そうすることで高温多湿環境下での表示品位ならびに応答速度の低下抑制効果を確保できる。さらに好ましくは80℃透湿度が、 $100\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ 以下であること、特に好ましくは $50\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hrs}$ 以下であることである。

20

また、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、同質量の純水とを混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が $10\text{ mS/m}$ 以下であることがより一層好ましい。イオン伝導度を $10\text{ mS/m}$ 以下とすることにより、最終的に得られる液晶表示素子の長期間表示機能性の保持が確保できる。より好ましくは $2\text{ mS/m}$ 以下、特に好ましくは $0.2\text{ mS/m}$ 以下である。

25



前記要件と合わせ、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、液晶 1 質量部に対し該組成物の硬化体 0.1 質量部の割合で 145℃で 1 時間接触させた際の液晶の比抵抗値が、元の液晶の比抵抗値（液晶単独を 145℃1 時間処理後の比抵抗値）の 250 倍以下であることが好ましく、そうすることで得られる液晶表示素子の表示信頼性が確保でき、好ましい。より好ましくは 100 倍以下、最も好ましくは 50 倍以下である。

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、更にその硬化体の TMA (Thermal mechanical analyser) より求められたガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が 85℃以上である樹脂組成物とすることが好ましく、そうすることで、最終的に得られる液晶表示素子が 60℃を越える高温域での長期間の表示品位安定性がより一層確保され、向上する。より好ましくは、T<sub>g</sub>が 90℃以上、特に好ましくは T<sub>g</sub>が 100 乃至 180℃の範囲である。

また、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、硬化体のサーモメカニカルアナライザー (TMA) から求めた 0℃乃至 80℃の線膨張係数が  $9 \times 10^{-5}$  mm/mm/℃以下であれば、得られる液晶表示素子の寸法安定性ひいてはギャップ幅安定性が確保でき好ましい。より好ましくは  $7 \times 10^{-5}$  mm/mm/℃未満、特に好ましくは  $5 \times 10^{-5}$  mm/mm/℃未満である。

さらに、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、未硬化の該組成物 10 mg を 5℃毎分で等速昇温させて得た示差走査熱分析 (DSC) の示差熱ピーク曲線より求めた発熱開始温度が 50℃乃至 130℃にあることが好ましい。該発熱開始温度が 50℃以上であれば、得られる液晶表示セルシール剤用組成物を室温付近で取り扱う際の粘度安定性を確保でき、130℃未満とすることで枚葉熱プレス型接着加熱方式に適用した時の低温速硬化性が確保できる。

また更に、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、未硬化の該組成物 10 mg を 5℃毎分で等速昇温させてえた示差走査熱分析 (DSC) の示差熱ピーク曲線より求めた最大発熱ピーク温度が 100℃乃至 180℃であることが好ま

しい。該発熱ピーク温度が100℃以上であれば、枚葉熱プレス型接着加熱方式に適用した時の低温速硬化性が確保でき、180℃未満であれば必要以上に液晶表示素子の製造条件が過酷となることを回避できる。

5 また更に、本願発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、硬化体の20℃ショア硬度Dが70以上であることが大いに好ましい。そうすることで得られる液晶表示セルは高レベルの剪断接着力が確保でき好ましい。

また更に、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、硬化体の動的粘弾性測定から求めた100乃至150℃の貯蔵弾性率が $1 \times 10^5$ 乃至 $1 \times 10^8$  Paの範囲にあることが好ましく、該貯蔵弾性率が $1 \times 10^5$  Pa以上であれば得られる液晶表示素子が、例えば60乃至80℃の高温にさらされた際のシール剛性が確保できる。また、 $1 \times 10^8$  Pa未満とすることでシール層が靱性に富み、10 しいては得られる液晶表示素子が高耐久性に優れるから好ましい。

前記の液晶表示セルシール剤用組成物に関わる性質として、Tg、ショア硬度D、弾性率、線膨張係数等の性質は、エポキシ樹脂、多価フェノール化合物、15 多価フェノール樹脂及びそれらのエステル化物から選ばれる少なくとも一種からなる硬化剤、アルキル尿素誘導体及びフォスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる硬化促進剤に、必要に応じて更に無機質充填剤、ゴム状ポリマー微粒子を量比をかえて加えることで達成できる。

特に限定するものではないが、例えばTgはエポキシ樹脂の種類とその量比ならびに上記の硬化剤の種類とその量比、硬化条件等に強く依存する。ショア硬度Dはエポキシ樹脂の種類とその量比ならびに上記の硬化剤の種類とその量比、硬化条件、充填剤量比等に強く依存する。弾性率はエポキシ樹脂の種類とその量比ならびに上記の硬化剤の種類とその量比、ゴムの量比、硬化条件等に強く依存する。線膨張係数は無機質充填剤の量比ならびに硬化条件などに強く依存する。以上の20 事実を考慮して、それぞれ好ましい範囲となる様に量比や硬化条件を選定または25 決定することによって達成すれば良い。

ところで、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、該組成物を  $50\text{ }\mu\text{m}$  厚みに塗布した際の  $80^{\circ}\text{C}$   $20$  分熱処理後の、いわゆる B ステージ化組成物の  $90^{\circ}\text{C}$  E 型粘度が  $5$  及至  $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$  の範囲にあることが好ましい。それによって多段熱プレス接着方式はもとより、高生産性を発揮するとされる各種の枚葉型熱プレス加熱接着方式にも十分適合可能なシール剤として機能することから好ましい。より詳しくは、該 B ステージ化組成物の  $90^{\circ}\text{C}$  E 型粘度が  $5\text{ Pa}\cdot\text{s}$  を上回ること枚葉型熱プレス加熱圧縮接着時に貫通泡の発生が抑制でき、また  $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$  以下とすることにより、枚葉熱プレス式加熱圧縮接着時に所望のギャップコントロールが可能となることから好ましい。より好ましくは  $10$  乃至  $500\text{ Pa}\cdot\text{s}$  の範囲、特に好ましくは  $20$  乃至  $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$  の範囲とすること望ましい。

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物は、前記特性を満足する為に、好ましくはエポキシ樹脂のエポキシ基  $1$  当量に対し、多価フェノール化合物、多価フェノール樹脂及びそれらのエステル化物からなる硬化剤の活性フェノール性水酸基及び／又はそのエステル変性基が  $0.5$  乃至  $1.2$  当量の範囲、好ましくは  $0.7$  乃至  $1.1$  当量の範囲、特に好ましくは  $0.85$  乃至  $1$  当量の範囲となる様に硬化剤を配合し、かつアルキル尿素誘導体及びフォスファゼン化合物から選ばれる少なくとも  $1$  種からなる硬化促進剤を  $0.1$  乃至  $20$  質量%、好ましくは  $0.1$  乃至  $10$  質量%の範囲で含有させてなるエポキシ樹脂組成物であることが望ましい。

最も好ましい本願発明の液晶表示セルシール剤用組成物は、 $0^{\circ}\text{C}$  以下の軟化点温度を持ち、その一次粒子の平均粒子径が  $5\text{ }\mu\text{m}$  以下であるゴム状ポリマー微粒子を、液晶表示セルシール剤用組成物中に  $1$  及至  $25$  質量%含有してなるものが挙げられる。そうすることによって、高品位かつ高耐久性の液晶表示素子を歩留り良く製造可能となり、しかも経済的かつ高生産性を確保できる。更には、得られる液晶表示素子が耐熱性ならびに耐寒性のバランスに優れるのみならず、耐衝

撃シール信頼性に優れた表示素子の提供が可能になる。

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物のより好ましい態様としては、

- (1) エポキシ樹脂 20乃至88.9質量%、
  - (2) 多価フェノール化合物、多価フェノール樹脂及びそれらのエステル化物から選ばれる少なくとも一種からなる硬化剤（以下、単に多価フェノール硬化剤と総称する。） 10乃至50質量%、
  - (3) アルキル尿素誘導体及びフォスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる硬化促進剤 0.1乃至10質量%、
  - (4) 0℃以下の軟化点温度を持ち、その一次粒子の平均粒子径が5 μm以下であるゴム状ポリマー微粒子 1乃至25質量%
- とを含有してなるエポキシ樹脂組成物とすることである。

さらに好ましくは、

- (1) エポキシ樹脂 2.0乃至83.8質量%、
- (2) 多価フェノール硬化剤 10乃至45質量%
- (3) アルキル尿素誘導体及びフォスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる硬化促進剤 0.1乃至5質量%
- (4) 0℃以下の軟化点温度を持ち、その一次粒子の平均粒子径が5 μm以下であるゴム状ポリマー微粒子 1乃至15質量%
- (5) 無機質充填剤 5乃至45質量%
- (6) シランカップリング剤 0.1乃至5質量%

とを含有してなる液晶表示セルシール剤用組成物が挙げられる。

- さらに、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、その作用効果を害さない範囲で、必要に応じて更に、(7) エポキシ樹脂と相溶し、かつ沸点が150乃至220℃の範囲にあるエポキシ基に対して不活性な溶剤、(8) 50℃以上の軟化点温度を持ち、その一次粒子の平均粒子径が2 μm以下である高軟化点アクリルポリマー微粒子（以下、単に高軟化点ポリマー微粒子と呼ぶ）、(9) ギャッ

ブ出しコントロール剤、(10)導電性ビーズ、(11)ワックス、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤、その他添加剤を適宜含有させた液晶表示セル用シール剤組成物も好ましく包含される。

- 5       以下、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物の構成成分について以下に順に具体的に説明する。

(1) エポキシ樹脂

本発明に用いられるエポキシ樹脂(1)は、特に制限はなく、単官能性エポキシ樹脂と多官能性エポキシ樹脂の混合物または多官能エポキシ樹脂の単独または  
10       混合物を用いることができ、例えばクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂の群から選ばれた一種または二種以上が使用できる。混合物は同種または異種の混合物であっても良い。

15       エポキシ樹脂としては、好ましくは、1分子中にエポキシ基を質量平均1.7個以上、より好ましくは1分子中にエポキシ基を質量平均1.9個以上、特に好ましくは質量平均2.0個以上6個以下有するエポキシ樹脂である。1分子中にエポキシ基を質量平均1.7個以上とすることにより耐熱性が向上する。

エポキシ樹脂(1)は、その単体または複数種の混合物に於いて、同質量の純  
20       水と混合してなる水溶液のイオン伝導度が10mS/m以下であることが好ましく、より好ましくは5mS/m以下、さらに好ましくは2mS/m以下、特に好ましくは測定限界以内とすることで、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物硬化体が液晶接触時に於いて、液晶相への遊離イオンの移行を抑止できる。異なる種類のエポキシ樹脂を2種以上用いる場合にはその混合物中の遊離イオンの含有量  
25       の総和の指標として、前記の要件を満たせば良い。

また、エポキシ樹脂(1)は、煮沸水で24時間抽出した水中の塩素イオン濃

度より換算して求めたエポキシ樹脂中の加水分解性塩素濃度が300ppm以下であることが好ましい。加水分解性塩素濃度が300ppm以下であれば、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物硬化体が液晶接触時に於いて、液晶相への塩素イオンの移行を抑止できる。より好ましくは100ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下、最も好ましくは塩素イオンを検出限度以内であることが望ましい。

異なる種類のエポキシ樹脂を2種以上用いる場合には、その混合物中の遊離性塩素イオンの含有量の総和の指標として、前記の要件を満たせば良い。

エポキシ樹脂(1)は(1-1)室温(25℃)で液体のエポキシ樹脂と、(1-2)室温で固形のエポキシ樹脂との混合物であることが好ましい。そして該混合物は0℃乃至120℃で液体となることがより好ましい。

また、エポキシ樹脂(1)としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、単にGPCと呼ぶ)により求められた、ポリスチレン換算質量平均分子量が7000以下のものが好ましく、150乃至5000の範囲がより好ましく、350乃至3500の範囲にあるものが最も好ましい。

GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量が7000以下であれば、液晶表示セルシール剤用組成物のBステージ化後の熱時E型粘度値を1000Pa・s以下とすることができ、枚葉型熱プレス加熱接着方式への適合性が確保でき好ましい。また、ポリスチレン換算質量平均分子量を150以上とすることにより、得られる硬化体のT<sub>g</sub>適性とBステージ化適性を両立できるので好ましい。

エポキシ樹脂(1)の含有量は、液晶表示セルシール剤用組成物中、20乃至88.9質量%であり、好ましくは20乃至83.8質量%である。

また、下記のエポキシ樹脂(1)では、前記の要件を満たすように、事前に、既に公知の脱加水分解性塩素低減化法及び／又は脱遊離性イオンを主目的とした精製方法により精製または高純度化させたものを適宜使用することができる。すでに公知の精製方法としては、特に制約するものではないが、例えば、水洗浄-

溶剤抽出精製法、限外口過法や蒸留精製法などが挙げられる。

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物中のエポキシ樹脂（１）の種類とその量を把握する方法としては、特に限定するものではないが、例えば溶剤抽出して、該抽出液をGPCで分取定量すると共に各フラクションをNMR（核磁気共鳴スペクトル）等で特定・同定し定量する方法が一般的である。また、その硬化体である液晶表示セル用シール剤中のエポキシ樹脂の種類とその量を把握する手段としては、特に限定するものではないが、例えば赤外吸収スペクトル法、熱分解クロマト分取法、湿式分解クロマト分取法、熱分解ガスクロ法、熱分解マスマスペクトル法、固体NMR法等を適宜組み合わせて行うことができる。

#### ＜単官能性エポキシ樹脂＞

本発明に用いられる単官能性エポキシ樹脂としては、例えば、脂肪族モノグリシジルエーテル化合物、脂環族モノグリシジルエーテル化合物、芳香族モノグリシジルエーテル化合物、脂肪族モノグリシジレステル化合物、芳香族モノグリシジレステル化合物、脂環族モノグリシジレステル化合物、窒素元素含有モノグリシジルエーテル化合物、モノグリシジプロピルポリシロキサン化合物、モノグリシジアルカン等が挙げられる。これら以外の単官能性エポキシ樹脂を用いても良いことは言うまでもない。

#### （脂肪族モノグリシジルエーテル化合物）

例えば、炭素数が１乃至６の整数で表されるアルキル基又はアルケニル基を有するポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族モノグリシジルエーテル化合物や、脂肪族アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族モノグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

炭素数が１乃至６の整数で表されるアルキル基又はアルケニル基を有するポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル類としては、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレング

リコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等が挙げられる。

- 5        脂肪族アルコール類としては、例えばn-ブタノール、イソブタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ジメチロールプロパンモノアルキルエーテル、メチロールプロパンジアルキルエーテル、グリセリンジアルキルエーテル、ジメチロールプロパンモノアルキルエステル、トリメチロールプロパンジアルキルエステル、グリセリンジアルキルエステル等が挙げられる。

10        (脂環族モノグリシジルエーテル化合物)

例えば、炭素数が6乃至9の整数で表される飽和型環式アルカン基を有する脂環族アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂環族モノグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

- 15        反応の用いられる脂環族アルコール類としては、シクロヘキサノール等が挙げられる。

(芳香族モノグリシジルエーテル化合物)

例えば、芳香族アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族モノグリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

- 20        反応の用いられる芳香族アルコール類としては、フェノール、メチルフェノール、エチルフェノール、n-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、n-ブチルフェノール、ベンジルアルコール、t-ブチルフェノール、キシレノール、ナフトール等が挙げられる。

(脂肪族又は芳香族モノグリシジルエステル化合物)

- 25        例えば、脂肪族ジカルボン酸モノアルキルエステルまたは芳香族ジカルボン酸モノアルキルエステルとエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族モノグリシジルエステル化合物または芳香族モノグリシジルエステル化合物等が挙げられ



る。

＜多官能性エポキシ樹脂＞

多官能性エポキシ樹脂としては、通常1分子中に質量平均2乃至6個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であるが、本発明の効果を阻害しない範囲であればそれ以上のエポキシ基を有する樹脂を用いることもできる。多官能性エポキシ樹脂としては、例えば脂肪族多価グリシジルエーテル化合物、芳香族多価グリシジルエーテル化合物、トリスフェノール型多価グリシジルエーテル化合物、ハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物、レゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物、脂肪族多価グリシジルエステル化合物、芳香族多価グリシジルエステル化合物、脂肪族多価グリシジルエーテルエステル化合物、芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物、脂環族多価グリシジルエーテル化合物、脂肪族多価グリシジルアミン化合物、芳香族多価グリシジルアミン化合物、ヒダントイン型多価グリシジル化合物、ビフェニル型多価グリシジル化合物、ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物、エポキシ化ジエン重合体等が挙げられる。

なお、これら以外の多官能性エポキシ樹脂でも用いることができることは言うまでもない。

(脂肪族多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、ポリオキシアルキレングリコール類又は多価アルコール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

反応に用いられるポリオキシアルキレングリコール類としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。

反応に用いられる多価アルコール類としては、ジメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、スピログリコール、グリセリン等が挙げられる。

(芳香族多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、芳香族ジオール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

5 反応に用いられる芳香族ジオールとしては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールF、ビスフェノールAD等が挙げられる。

(トリスフェノール型多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、トリスフェノール類とエピクロルヒドリンとの反応で得られたトリスフェノール型多価グリシジルエーテル化合物が挙げられる。

10 反応に用いられるトリスフェノール類としては4, 4', 4"-メチリデントリスフェノール、4, 4', 4"-メチリデントリス(2-メチルフェノール)、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4', 4"-エチリデントリスフェノール、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2-メチルフェノール]、  
15 4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[3, 5-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフ

20

25

エニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4'-[(3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4'-[1-[4-[1-  
5 - (4-ヒドロキシフェニル) -1-メチルエチル] フェノールエチリデン] ビスフェノール]、4, 4'-[(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-メチルフェノール]、4, 4'-[(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4-  
10 - [ビス (3-シクロヘキシル 4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル) メチル]-1, 2-ベンゼンジオール等が挙げられる

(ハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、ハイドロキノンとエピクロルヒドリンとの反応で得られたハイドロキノン型多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

15 (レゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物)

例えば、レゾルシノールとエピクロルヒドリンとの反応で得られたレゾルシノール型多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

(脂肪族多価グリシジルエステル化合物)

20 例えば、アジピン酸等で代表される脂肪族ジカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエステル化合物等が挙げられる。

(芳香族多価グリシジルエステル化合物)

例えば、芳香族ジカルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジルエステル化合物等が挙げられる。

25 反応に用いられる芳香族ジカルボン酸としては例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。

(脂肪族又は芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物)

ヒドロキシジカルボン酸化合物とエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジルエーテルエステル化合物または芳香族多価グリシジルエーテルエステル化合物等が挙げられる。

(脂環族多価グリシジルエーテル化合物)

5       例えば、ジシクロペンタジエン型多価グリシジルエーテル化合物等で代表される脂環族多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

(脂肪族多価グリシジリアミン化合物)

例えば、エチレンジアミン等に代表される脂肪族ジアミンとエピクロルヒドリンとの反応で得られた脂肪族多価グリシジリアミン化合物等が挙げられる。

10       (芳香族多価グリシジリアミン化合物)

例えば、ジアミノジフェニルメタン、アニリン、メタキシリレンジアミン等で代表される芳香族アミンとエピクロルヒドリンとの反応で得られた芳香族多価グリシジリアミン化合物等が挙げられる。

(ヒダントイン型多価グリシジル化合物)

15       例えば、ヒダントインならびにその誘導体とエピクロルヒドリンとの反応で得られたヒダントイン型多価グリシジル化合物等が挙げられる。

(ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物)

20       例えば、フェノール、クレゾール、ナフトール等で代表される芳香族アルコール類とホルムアルデヒドとから誘導されるノボラック樹脂とエピクロルヒドリンとの反応で得られるノボラック型多価グリシジルエーテル化合物等が挙げられる。

また、例えば、フェノール及びまたはナフトールとp-キシリレンジクロライドとから誘導されるフェノール核及びまたはナフトール核とパラキシレン核がメチレン結合で結合して成る変性アラルキル樹脂とエピクロルヒドリンとの反応で得られる変性ノボラック型多価グリシジルエーテル化合物等も代表例に含まれる。

25       (エポキシ化ジエン重合体)

例えば、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソプレン等が挙げられ

る。

## (2) 多価フェノール硬化剤

5 本発明の液晶表示セルシール剤用組成物で用いる多価フェノール硬化剤 (2) とは、多価フェノール化合物、多価フェノール樹脂及びそれらのエステル化物からなる硬化剤である。

多価フェノール硬化剤 (2) では、硬化剤と 10 倍質量の純水とを混合してなる水溶液のイオン伝導度が  $2 \text{ mS/m}$  以下である硬化剤を選定使用する。それによって、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物の硬化体が液晶接触した時に、液  
10 晶相に不必要に遊離イオンが移行するのを抑止できる。好ましくは  $1 \text{ mS/m}$  以下、より好ましくは  $0.2 \text{ mS/m}$  以下とする。また、硬化剤 (2) では、特に制約するものではないが、好ましくは J I S K 7 2 3 4 に規定される環球法から求めた軟化点温度が  $30^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $75^\circ\text{C}$  以上、より好ましくは  $75^\circ\text{C}$  以上  $180^\circ\text{C}$  未満であるものを選定使用する。高軟化点の多価フェノール硬化剤を使用することにより、得られる液晶表示セル用シール剤の硬度ならびに  $T_g$ 、弾性  
15 率、耐熱性を向上出来るので好ましい。また、GPC より得られたポリスチレン換算質量平均分子量で 300 乃至 10000 の範囲、好ましくは 500 乃至 7500 の範囲のものであることが望ましい。

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物において、多価フェノール硬化剤の好  
20 ましい配合当量比率としては、前記の様に、エポキシ樹脂のエポキシ基 1 当量に対し多価フェノール硬化剤の活性フェノール性水酸基及び／又はそのエステル変性基が 0.5 乃至 1.2 当量の範囲、好ましくは 0.7 乃至 1.1 当量の範囲、特に好ましくは 0.85 乃至 1 当量の範囲である。0.5 当量以上 1.2 当量未満であれば、得られる液晶表示セルシール剤用組成物またはその硬化体である液  
25 晶表示セル用シール剤によって高品位かつ高耐久性の液晶表示素子の製造が可能となる。

多価フェノール硬化剤(2)としては、特に制約するものではないが、例えば、以下の(2-1-a)乃至(2-12-a)及び/又は(2-1-b)乃至(2-12-b)に代表される。

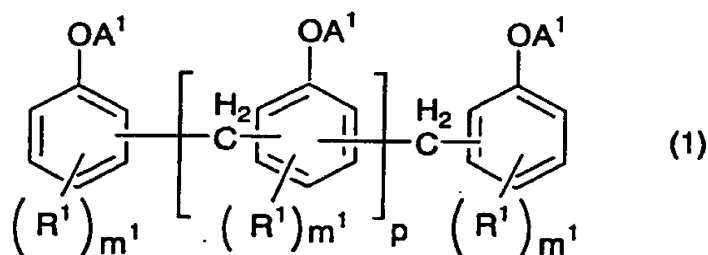
- (2-1-a) フェノールノボラック樹脂
- 5 (2-2-a) フェノールアラルキル樹脂
- (2-3-a) ナフトールノボラック樹脂
- (2-4-a) ナフトールアラルキル樹脂
- (2-5-a) 脂環化合物変性フェノールノボラック樹脂
- (2-6-a) 脂環化合物変性ナフトールノボラック樹脂
- 10 (2-7-a) 多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂
- (2-8-a) 多価フェノール単量体
- (2-9-a) ポリビニルフェノール
- (2-10-a) ビニルフェノール共重合体
- (2-11-a) ポリイソプロペニルフェノール
- 15 (2-12-a) ポリイソプロペニルフェノール共重合体
- (2-1-b) エステル化フェノールノボラック樹脂
- (2-2-b) エステル化フェノールアラルキル樹脂
- (2-3-b) エステル化ナフトールノボラック樹脂
- (2-4-b) エステル化ナフトールアラルキル樹脂
- 20 (2-5-b) エステル化脂環化合物変性フェノールノボラック樹脂
- (2-6-b) エステル化脂環化合物変性ナフトールノボラック樹脂
- (2-7-b) エステル化多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂
- (2-8-b) エステル化多価フェノール単量体
- (2-9-b) エステル化ポリビニルフェノール
- 25 (2-10-b) エステル化ビニルフェノール共重合体
- (2-11-b) エステル化ポリイソプロペニルフェノール

## (2-12-b) エステル化ポリイソプロペニルフェノール共重合体

多価フェノール硬化剤としては、前記(2-1-a)乃至(2-12-a)及び/又は(2-1-b)乃至(2-12-b)から選ばれる少なくとも1種または2種以上、好ましくは(2-1-a)乃至(2-7-a)及び/又は(2-1-b)乃至(2-7-b)から選ばれる少なくとも1種または2種以上である。より好ましい多価フェノール硬化剤としては、(2-1-a)乃至(2-2-a)及び/又は(2-1-b)乃至(2-2-b)から選ばれる少なくとも1種または2種以上が挙げられ、特に好ましくは(2-1-b)乃至(2-2-b)から選ばれる少なくとも1種である。

10 (2-1-a) フェノールノボラック樹脂と(2-1-b) そのエステル化ノボラック樹脂

下記化学式(1)



15 (式中、A¹は水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表す。R¹は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、同じであっても異なっても良い。m¹は1乃至3の整数を表し、同じであっても異なっても良い。繰り返し単位数pは0乃至100の範囲の整数である。p=0であるときはビスフェノール誘導体を表す。)

20 で表され、フェノールノボラック樹脂(2-1-a)とは、式中のA¹が水素原子である物に代表される。一方、エステル化フェノールノボラック樹脂(2-1

ー b) とは、化学式 (1) で表される式中の A<sup>1</sup> が水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基であって、A<sup>1</sup> がすべて水素原子でないものであり、水素原子／アシル基のモル比が 90 / 10 乃至 0 / 100 の範囲である物で代表される。

フェノールノボラック樹脂 (2-1-a) の好ましい具体例としては、特に制約する物ではないが、例えば、下記フェノール類とホルムアルデヒドとを酸性下で付加縮合させて得られたものが代表的であり、好ましくは環球法による軟化点温度が 50℃ 以上、より好ましくは 75℃ 以上からなるものである。

前記フェノール類の好ましい例としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、エチルフェノール、ジエチルフェノール、n-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、n-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、フェニルフェノール等から選ばれた 1 種または 2 種以上が挙げられる。より好ましくはフェノール及び／またはクレゾールである。

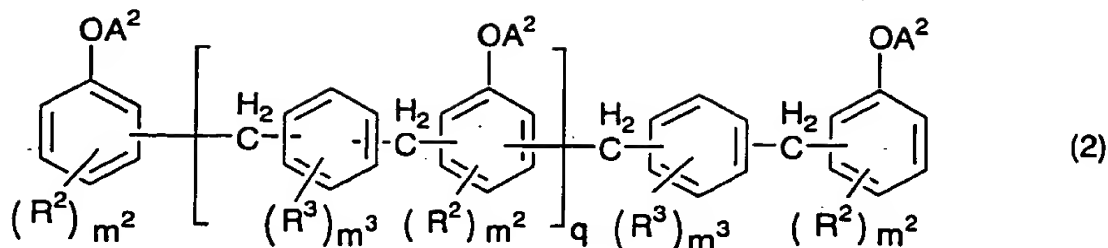
エステル化フェノールノボラック樹脂 (2-1-b) の具体例としては、前記フェノールノボラック樹脂に内在するフェノール性水酸基の 10 乃至 100 モル%を芳香族及び／又は脂肪族アシル化変性したものが挙げられる。

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、多価フェノール硬化剤 (2) が前記フェノールノボラック樹脂 (2-1-a) 及び／又は前記エステル化フェノールノボラック樹脂 (2-1-b) であることが好ましい。より好ましい多価フェノール硬化剤としては、フェノールノボラック樹脂 (2-1-a) とエステル化フェノールノボラック樹脂 (2-1-b) との混合質量比で 1 : 99 乃至 99 : 1 の範囲のもの、特に好ましくは 10 : 90 乃至 99 : 1 であるものである。

(2-2-a) フェノールアラルキル樹脂と (2-2-b) そのエステル化フェノールアラルキル樹脂

下記化学式 (2)





(式中、 $A^2$ は水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表す。 $R^2$ は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 $R^3$ は水素原子あるいはメチル基を表し、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ同じであっても異なっているても良い。 $m^2$ 及び $m^3$ はそれぞれ1乃至3の整数を表し、それぞれ同じであっても異なっているても良い。繰返し単位数 $q$ は0乃至100の範囲の整数である。 $q=0$ であるときはビスフェノール誘導体を表す。)

で表され、フェノールアラルキル樹脂(2-2-a)とは、式中の $A^2$ が水素原子である物に代表される。一方、エステル化フェノールアラルキル樹脂(2-2-b)とは、化学式(2)で表される式中の $A^2$ が水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基であって、 $A^2$ がすべて水素原子でないものであり、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲である物で代表される。

フェノールアラルキル樹脂(2-2-a)の好ましい例としては、特に制約するものではないが、例えば、フリーデルクラフツ触媒存在下に下記のフェノール類とキシリレンジクロライド化合物またはキシリレンジアルキルエーテル化合物とから誘導され、遊離フェノールを0.01質量%以下まで減圧除去してなるものが挙げられる。より好ましくは環球法による軟化点温度で50乃至120℃の範囲にある該フェノールアラルキル樹脂である。

エステル化フェノールアラルキル樹脂(2-2-b)の好ましい例としては、前記フェノールアラルキル樹脂に内在するフェノール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及び/又は脂肪族アシル化変性したものが挙げられる。

フェノール類の好ましい例としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレンール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、エチルフェノール、ジエチルフェノール、*n*-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、*n*-ブチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、フェニルフェノール等から選ばれた1種または2種以上が挙げられる。より好ましくはフェノール及び/またはクレゾールである。

また、前記のキシリレンジクロライド化合物には、例えば、1, 2-キシリレンジクロライド、1, 3-キシリレンジクロライド、1, 4-キシリレンジクロライド、2-メチル-1, 3-キシリレンジクロライド、3-メチル-1, 4-キシリレンジクロライド、2, 4-ジメチル-1, 3-キシリレンジクロライド、2, 4, 5-トリメチル-1, 3-キシリレンジクロライド、2, 3-ジメチル-1, 4-キシリレンジクロライド、2, 3, 5-トリメチル-1, 4-キシリレンジクロライド、2-エチル-1, 3-キシリレンジクロライド、2, 4-ジエチル-1, 3-キシリレンジクロライド、2, 4, 5-トリエチル-1, 3-キシリレンジクロライド、2, 3-ジエチル-1, 4-キシリレンジクロライド、2, 3, 5-トリエチル-1, 4-キシリレンジクロライド等がある。

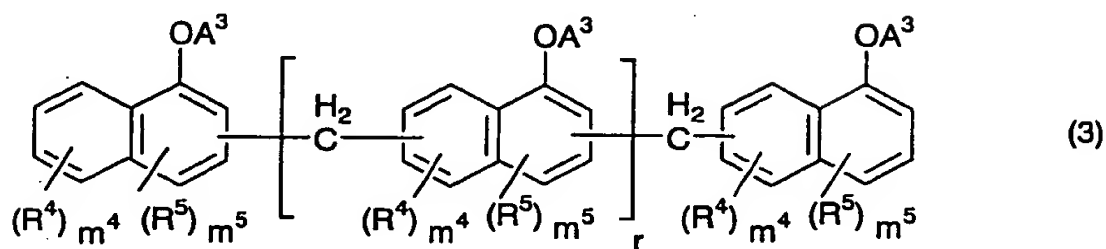
キシリレンジアルキルエーテル化合物には、例えば、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシ-p-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジエトキシ-p-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシ-o-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジエトキシ-o-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシ-m-キシレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジエトキシ-m-キシレンがあり、好ましくは $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメトキシ-p-キシレンが挙げられる。

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、多価フェノール樹脂として前記フェノールアラルキル樹脂(2-2-a)及び/又は前記エステル化フェノールアラルキル樹脂(2-2-b)とすることが好ましい態様のひとつである。そのなかでも多価フェノール樹脂として、(2-2-a)と(2-2-b)との混合質量比で1:99乃至99:1の範囲であるものが好ましく、さらに好ましくは

10 : 90乃至99 : 1であるものである。

(2-3-a) ナフトールノボラック樹脂とその(2-3-b) そのエステル  
化ナフトールノボラック樹脂

下記化学式(3)



5

(式中、A³は水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表す。R⁴及び  
R⁵はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1乃至10の直鎖、分  
岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル  
基を表し、R⁴及びR⁵はそれぞれ同じであっても異なっているいても良い。m⁴及び  
m⁵はそれぞれ1乃至3の整数を表し、それぞれ同じであっても異なっているいても  
良い。繰り返し単位数rは0乃至100の範囲の整数である。r=0であるときは  
ビスナフトール誘導体を表す。)

10

で表され、ナフトールノボラック樹脂(2-3-a)とは、式中のA³が水素原  
子である物に代表される。一方、エステル化ナフトールノボラック樹脂(2-3  
-b)とは、化学式(3)で表される式中のA³が水素原子または芳香族アシル  
基、脂肪族アシル基であって、A³がすべて水素原子ではないものであり、水素  
原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲である物で代表され  
る。

15

ナフトールノボラック樹脂(2-3-a)は、特に制約するものではないが、  
好ましい例として、例えば、下記のナフトール類とホルムアルデヒドを酸性下に  
付加縮合させて得られるものが挙げられる。より好ましくは環球法で求めた軟化  
点温度が50℃以上、さらに好ましくは75乃至150℃にあるナフトールノボ

20

ラック樹脂である。

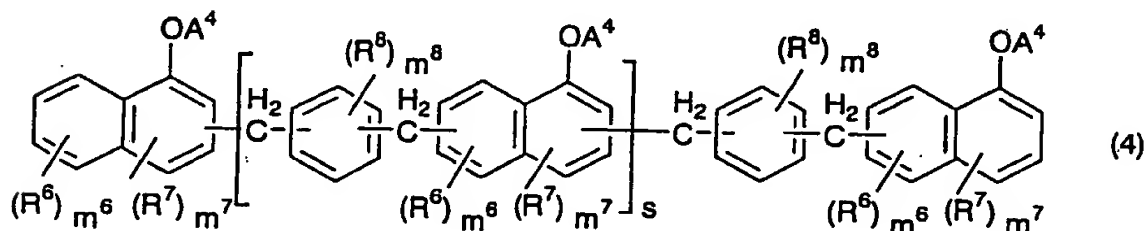
前記ナフトール類には、好ましい例として、例えば、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、メチルナフトール、ジメチルナフトール、トリメチルナフトール、メチルエチルナフトール、エチルナフトール、ジエチルナフトール、トリエチルナフトール、メチルジエチルナフトール、 $n$ -プロピルナフトール、ジ- $n$ -プロピルナフトール、イソプロピルナフトール、ジイソプロピルナフトール、ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン等の1種または2種以上が挙げられ、より好ましくはナフトール及び／又はメチルナフトールである。

また、エステル化ナフトールノボラック樹脂(2-3-b)の好ましい例としては、前記ナフトール樹脂のナフトール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性したものが挙げられる。

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、多価フェノール樹脂として(2-3-a)及び／又は(2-3-b)とすること好ましい態様のひとつである。そのなかでも、(2-3-a) : (2-3-b)の質量比で1 : 99乃至99 : 1の範囲であるものが好ましく、さらに好ましくは90 : 10乃至1 : 99であるものである。

(2-4-a) ナフトールアラルキル樹脂と(2-4-b) そのエステル化ナフトールアラルキル樹脂

下記化学式(4)



(式中、 $A^4$ は水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表す。 $R^6$ 及び

$R^7$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 $R^8$ は水素原子あるいはメチル基を表し、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ はそれぞれ同じであっても異なっても良い。 $m^6$ 、 $m^7$ 及び $m^8$ はそれぞれ1乃至3の整数を表し、それぞれ同じであっても異なっても良い。繰返し単位数 $s$ は0乃至100の範囲の整数である。 $s=0$ であるときはビスナフトール誘導体を表す。)

で表され、ナフトールアラルキル樹脂(2-4-a)とは、式中の $A^4$ が水素原子である物に代表される。一方、エステル化ナフトールアラルキル樹脂(2-4-b)とは、化学式(4)で表される式中の $A^4$ が水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基であって、 $A^4$ がすべて水素原子ではないものであり、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲で表した物で代表される。

ナフトールアラルキル樹脂(2-4-a)の好ましい例としては、特に制約するものではないが、例えば、フリーデルクラフツ触媒存在下にナフトール類と前記キシリレンジクロライド化合物または前記キシリレンジアルキルエーテル化合物とから誘導され、遊離ナフトールを0.01質量%以下まで減圧除去したものが挙げられる。

エステル化ナフトールアラルキル樹脂(2-4-b)の好ましい例としては、例えば、前記ナフトールアラルキル樹脂に内在するナフトール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性したものが挙げられる。

前記ナフトール類の好ましい例として、例えば、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、メチルナフトール、ジメチルナフトール、トリメチルナフトール、メチルエチルナフトール、エチルナフトール、ジエチルナフトール、トリエチルナフトール、メチルジエチルナフトール、 $n$ -プロピルナフトール、 $i$ - $n$ -プロピルナフトール、イソプロピルナフトール、ジイソプロピルナフトール、ジヒドロキ

シナフタレン、トリヒドロキシナフタレン等の1種または2種以上が挙げられ、より好ましくはナフトール及び／又はメチルナフトールである。

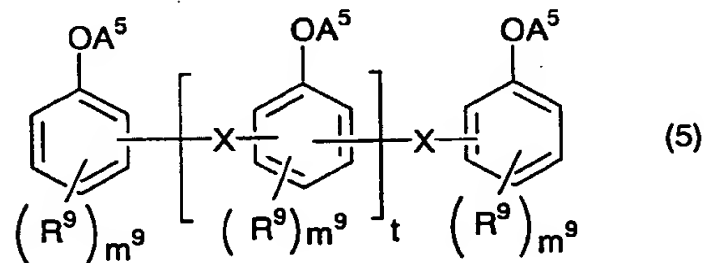
本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、多価フェノール樹脂として(2-4-a)及び／又は(2-4-b)とすることが好ましい態様のひとつである。

5 そのなかでも(2-4-a) : (2-4-b)の質量比で1 : 99乃至99 : 1の範囲のもの、さらに好ましくは90 : 10乃至1 : 99のものである。

(2-5-a) 脂環化合物変性フェノールノボラック樹脂と(2-5-b) そのエステル化脂環化合物変性フェノールノボラック樹脂

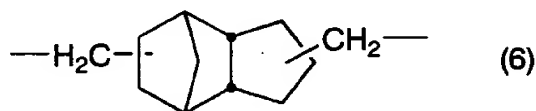
下記化学式(5)

10

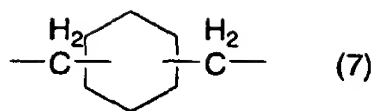


(式中、A<sup>5</sup>は水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表す。R<sup>9</sup>は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、同じであつても異なつても良い。m<sup>9</sup>は1乃至3の整数を表し、同じであつても異なつても良い。Xは下記化学式(6)あるいは下記化学式(7)で示されるような脂肪族環を表し、繰返し単位数tは0乃至100の範囲の整数である。t=0であるものはビスフェノール誘導体を表す。)

15



20



で表され、脂環化合物変性フェノールノボラック樹脂（2-5-a）とは、式中のA<sup>5</sup>が水素原子で表される物に代表される。一方、そのエステル化脂環化合物変性フェノールノボラック樹脂（2-5-b）とは、化学式（5）で表され式中のA<sup>5</sup>が水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基であって、A<sup>5</sup>がすべて水素原子でないものであり、水素原子／アシル基のモル比が90／10乃至0／100の範囲である物で代表される。

式（5）中のXが式（6）で示される脂環化合物変性ノボラック樹脂の好ましい具体例としては、例えば、フリーデルクラフツ触媒存在下にフェノール類とジシクロペンタジエンジクロライド化合物またはジシクロペンタジエンジアルキルエーテル化合物とから誘導され、遊離フェノールを0.01質量%以下まで減圧除去したものに代表される。

フェノール類の好ましい例としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、エチルフェノール、ジエチルフェノール、n-プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、n-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、フェニルフェノール等から選ばれた1種または2種以上が挙げられる。より好ましくはフェノール及び／またはクレゾールである。

また、ジシクロペンタジエンジアルキルエーテル化合物には、例えば、ジシクロペンタジエンジメチルエーテル、ジシクロペンタジエンジエチルエーテル、ジシクロペンタジエンジプロピルエーテル、ジシクロペンタジエンジメチルエチルエーテル等がある。

そのエステル化脂環化合物変性ノボラック樹脂の好ましい例としては、前記の

脂環化合物変性ノボラック樹脂に内在するフェノール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及び又は脂肪族アシル化変性させたものが挙げられる。

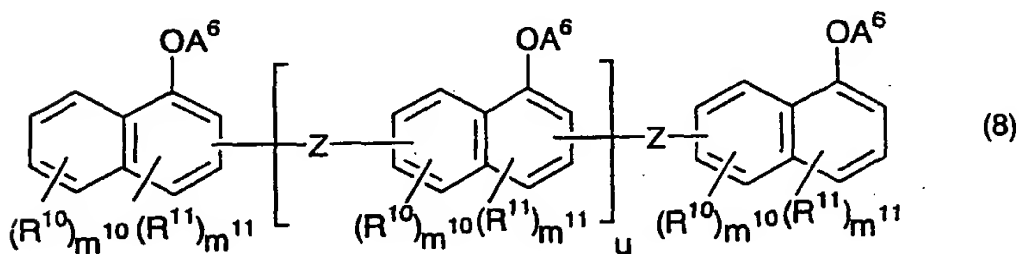
また、式(5)中のXが式(7)で示される脂環化合物変性ノボラック樹脂の好ましい具体的な例としては、例えば、フリーデルクラフツ触媒存在下に前記のフェノール類と、必要に応じて前記のナフトール類との併存下に、シクロヘキサ  
5   ンジクロライド化合物またはシクロヘキサジメトキシエーテル化合物及び／又はシクロヘキサジエチルエーテルで代表されるシクロヘキシルジアルキルエーテル類とから誘導され、遊離フェノールを0.01質量%以下まで減圧除去したものに代表される。

10    そのエステル化脂環化合物変性ノボラック樹脂の好ましい具体例としては、前記脂環化合物変性ノボラック樹脂に内在するフェノール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及び／又は脂肪族アシル化変性したるものが挙げられる。

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、多価フェノール樹脂として(2-5-a)及び／又は(2-5-b)とすることが好ましい態様のひとつである。  
15    なかでも(2-5-a) : (2-5-b)の質量比で1 : 99乃至99 : 1の範囲であるもの、さらに好ましくは90 : 10乃至1 : 99であるものである。

(2-6-a) 脂環化合物変性ナフトールノボラック樹脂と(2-6-b) そのエステル化脂環化合物変性ナフトールノボラック樹脂

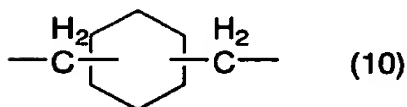
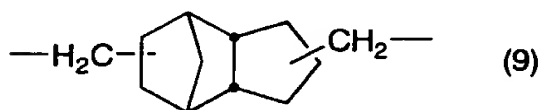
下記化学式(8)



(式中、 $A^6$ は素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表す。 $R^{10}$ 及び



$R^{11}$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 $R^{10}$ 及び $R^{11}$ はそれぞれ同じであっても異なっても良い。 $m^{10}$ 及び $m^{11}$ はそれぞれ1乃至3の整数を示し、それぞれ同じであっても異なっても良い。 $Z$ は下記化学式(9)あるいは下記化学式(10)に示されるような脂肪族環を表し、繰返し単位数 $u$ は0乃至100の範囲の整数である。 $u=0$ であるときはビスナフトール誘導体を表す。)



で表され、脂環化合物変性ナフトールノボラック樹脂(2-6-a)とは、式中の $A^6$ が水素原子である物に代表される。一方、エステル化脂環化合物変性ナフトールノボラック樹脂(2-6-b)とは、化学式(8)で表さる式中の $A^6$ が水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基であって、 $A^6$ がすべて水素原子でないものであり、水素原子／アシル基のモル比が90／10乃至0／100の範囲である物で代表される。

式(8)中の $Z$ が式(9)で示される脂環化合物変性ナフトールノボラック樹脂の好ましい具体例としては、例えば、フリーデルクラフツ触媒存在下に前記のナフトール類と前記のジシクロペンタジエンジクロライド化合物または前記のジシクロペンタジエンジアルキルエーテル化合物とから誘導され、遊離フェノールを0.01質量%以下まで減圧除去したものに代表される。

そのエステル化脂環化合物変性ナフトールノボラック樹脂の好ましい例として

は、前記の脂環化合物変性樹脂に内在するフェノール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性したものが好ましい例である。

式(8)中のZが式(10)で示される脂環化合物変性ナフトールノボラック樹脂の好ましい具体的な例としては、例えば、フリーデルクラフツ触媒存在下に前記のナフトール類と、必要に応じて前記のフェノール類との併存下に、前記のシクロヘキサンジクロライド化合物または前記のシクロヘキサンジメトキシエーテル化合物及び／又はシクロヘキサンジエチルエーテルで代表されるシクロヘキシルジアルキルエーテル類とから誘導され、遊離ナフトールを0.01質量%以下まで減圧除去したものに代表される。

また、そのエステル化脂環化合物変性ナフトールノボラック樹脂の好ましい具体例としては、前記脂環化合物変性樹脂に内在するフェノール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性したものが挙げられる。

多価フェノール樹脂として(2-6-a)と(2-6-b)を任意の割合で併用する態様であるものも本発明に包含され、なかでも(2-6-a):(2-6-b)の質量比で1:99乃至99:1の範囲であるものが好ましく、より好ましくは90:10乃至1:99であるものである。

(2-7-a) 多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂と(2-7-b) そのエステル化多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂

多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂(2-7-a)としては、例えば、石油工業に於ける高圧水蒸気接触分解プラント等から留出される軽重質油留分に由来する3乃至4環の縮合多環芳香族炭化水素化合物の存在下にフェノール類とホルムアルデヒドとを酸触媒存在下に作用させて得られ、前記縮合多環芳香核とフェノール核とがメチレン結合でランダムに三次元配置で結合してなる縮合多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂に代表される。

また、そのエステル化多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂(2-7-b)とは、例えば、前記(2-7-a)のフェノール性水酸基の10乃至100モル%

を芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性した物に代表される。

軽質油留分に由来する3乃至4環の縮合多環芳香族炭化水素化合物としては、例えば、軽質油中の $^{13}\text{C}$ -NMRより求めた芳香族炭素数/軽質油中の炭素数で表される芳香族炭素分率（f a 値）が0.4乃至0.95の範囲、好ましくは0.7乃至0.8にあるもの、及び、軽質油中の $^1\text{H}$ -NMRより求めた芳香環水素数/軽質油中の水素数で表される芳香環水素分率（H a 値）が0.2乃至0.8の範囲、好ましくは0.35乃至0.6にある物が代表的である。

多価フェノール樹脂として、(2-7-a)と(2-7-b)を任意の割合で併用する態様であるものも本発明に包含され、なかでも(2-7-a):(2-7-b)の質量比で1:99乃至99:1の範囲であるものが好ましく、より好ましくは90:10乃至1:99であるものである。

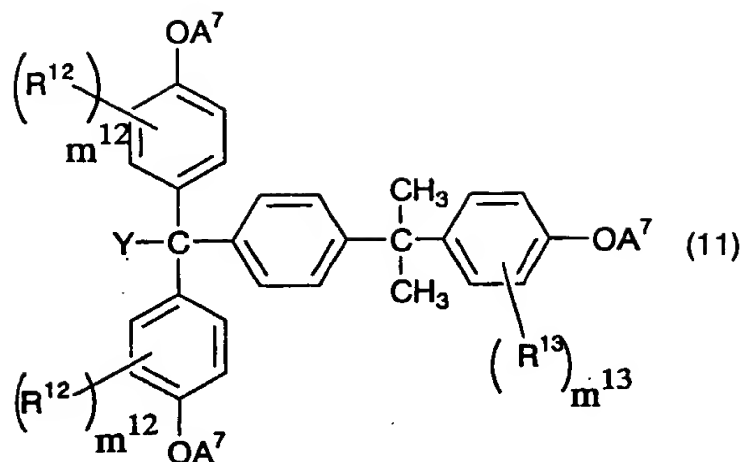
(2-8-a) 多価フェノール単量体と(2-8-b) そのエステル化多価フェノール単量体

多価フェノール単量体(2-8-a)としては、特に制約するものではないが、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールAD等で代表されるビスフェノール単量体や、以下のトリスフェノール単量体が代表的な例として挙げられる。

トリスフェノール単量体としては、例えば、4, 4', 4''-メチリデントリスフェノール、4, 4', 4''-メチリデントリス(2-メチルフェノール)、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4', 4''-エチリデントリスフェノール、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)エチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6

ージメチルフェノール]、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル) エチレン]  
ビス [2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル)  
メチレン] ビス [2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキ  
シフェニル) エチレン] ビス [2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(2  
5 -ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [3, 5-ジメチルフェノール]、4,  
4' - [(2-ヒドロキシフェニル) エチレン] ビス [3, 5-ジメチルフェノ  
ール]、4, 4' - [(3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 3, 6  
ートリメチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル) メチレン]  
ビス [2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [(2-ヒドロキシフ  
10 エニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4,  
4' - [(3-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビス [2-シクロヘキシル-5  
-メチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル) メチレン] ビ  
ス [2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [1-[4-[1  
- (4-ヒドロキシフェニル) -1-メチルエチル] フェノールエチリデン] ビ  
15 スフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル) メチレン] ビ  
ス [2-メチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル)  
メチレン] ビス [2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒ  
ドロキシフェニル) メチレン] ビス [2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4  
- [ビス (3-シクロヘキシル 4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル) メチル]  
20 -1, 2-ベンゼンジオール等が好ましく挙げられる。

特に (2-8-a) として好ましくは、下記化学式 (11)



(式中、 $A^7$ は水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基を表す。 $R^{12}$ は水素原子、アシルオキシ基、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状のアルキル基、炭素数1乃至10のアルコキシ基あるいはフェニル基を表し、 $R^{13}$ は水素または炭素数10以下のアルキル基を表し、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ はそれぞれ同じでも異なっても良い。 $Y$ は水素、メチル基またはエチル基を表す。 $m^{12}$ 及び $m^{13}$ はそれぞれ1及至3の整数を表し、それぞれ同じでも異なっても良い。)で表され、式中の $A^7$ が水素原子で表された物に代表される。

一方、エステル化多価フェノール単量体としては、前記(2-8-a)に内在するフェノール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及び/又は脂肪族アシル化変性したものが好ましい例として挙げられる。特に好ましくは、化学式(1)で表され、式中の $A^7$ が水素原子または芳香族アシル基、脂肪族アシル基であるものであって、 $A^7$ がすべて水素原子ではないものであり、水素原子/アシル基のモル比が90/10乃至0/100の範囲であるものに代表される。

多価フェノール樹脂として、(2-8-a)と(2-80b)を任意の割合で併用する態様であるものも本発明に包含され、なかでも(2-8-a):(2-8-b)の質量比で1:99乃至99:1の範囲であるものが好ましく、より好ましくは90:10乃至1:99のものである。

(2-9-a) ポリビニルフェノールと (2-9-b) そのエステル化ポリビニルフェノール

ポリビニルフェノール (2-9-a) としては、例えば、p-ビニルフェノールのホモポリマー等で代表される。特に制約するものではないが、GPCによる  
5 ポリスチレン換算質量平均分子量で300乃至20000の範囲のものが好ましく、500乃至10000にある物を選定使用することがより好ましい。

また、そのエステル化ポリビニルフェノール (2-9-b) とは、例えば、(2-9-a) のフェノール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性したもので代表される。

10 (2-10-a) ビニルフェノール共重合体とその (2-10-b) エステル化ビニルフェノール共重合体

ビニルフェノール共重合体 (2-10-a) の具体的な例としては、例えば、p-ビニルフェノールと共重合可能な他のビニルモノマーとの2元共重合体または3元以上の多元共重合体等に代表され、特に制約するものではないが、GPC  
15 によるポリスチレン換算質量平均分子量で500乃至20000の範囲のものが好ましく、500乃至10000の物がより好ましい。

p-ビニルフェノールと共重合可能な他のビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、アクリロニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシアクリレート等が挙げら  
20 れる。

そのエステル化ビニルフェノール共重合体 (2-10-b) とは前記 (2-10-a) のフェノール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性した物に代表される。

(2-11-a) ポリイソプロペニルフェノールと (2-11-b) そのエステル化ポリイソプロペニルフェノール  
25

ポリイソプロペニルフェノール (2-11-a) の具体的な例としては、例え

ば、ポリ-p-イソプロペニルフェノール等に代表され、特に制約するものではないが、GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量で300乃至20000の範囲のものが好ましく、500乃至10000である物を選定使用することがより好ましい。

- 5       また、エステル化ポリイソプロペニルフェノール(2-11-b)とは、例えば、(2-11-a)のフェノール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及びまたは脂肪族アシル化変性したもので代表される。

(2-12-a)ポリイソプロペニルフェノール共重合体と(2-12-b)そのエステル化ポリイソプロペニルフェノール共重合体

- 10       ポリイソプロペニルフェノール共重合体(2-12-a)の具体例としては、例えば、ポリ-p-イソプロペニルフェノールと共重合可能な他のビニルモノマーとの2元共重合体または3元共重合体等で代表され、GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量で500乃至20000の範囲であるものが好ましく、500乃至10000である物がより好ましい。

- 15       p-イソプロペニルフェノールと共重合可能な他のビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、アクリロニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシアクリレート等が挙げられる。

- 20       また、エステル化イソプロペニルフェノール共重合体(2-12-b)とは、(2-12-a)のフェノール性水酸基の10乃至100モル%を芳香族及び/又は脂肪族アシル化変性した物に代表される。

- 25       本発明では、多価フェノール硬化剤(2)としては前記した以外に、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSで代表されるビスフェノール類から誘導されるノボラック樹脂、4,4'-ビフェニルフェノール等に代表されるビフェニルフェノール類から誘導されるノボラック樹脂、1,1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等に代表されるフルオレン骨格を持つフェノ

ール類から誘導されるノボラック樹脂でも使用できる。

最も好ましい多価フェノール硬化剤(2)の態様例としてはフェノールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、エステル化フェノールノボラック樹脂、エステル化フェノールアラルキル樹脂から選ばれた1種または2種以上である。

- 5 多価フェノール硬化剤(2)は、エポキシ樹脂と多価フェノール硬化剤ならびにアルキル尿素誘導体及びフォスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる硬化促進剤を含有してなる液晶表示セル用シール剤用のエポキシ樹脂組成物中に占める割合として、特に制約するものではないが、10乃至65質量%の範囲であることが好ましい。10質量%以上で、該エポキシ樹脂組成物の保存安定性と熱硬化性とのバランスが良好であり、高耐久性の液晶表示素子の製造が可能になる。また、65質量%以下とすることが、硬化剤の未反応物の残留を抑制
- 10 することができると共に、硬化物の架橋密度ならびにシール接着信頼性を良好に保つことができるので好ましい。

- また、多価フェノール硬化剤に対し、10倍質量の40℃乃至80℃の純水で抽出した抽出水溶液のイオン伝導度を2mS/m以下とする為に、前記の多価フェノール硬化剤は、あらかじめ脱イオン精製方法を経て製造したものを使用することが望ましく、その脱イオン精製方法としては、例えば、遊離イオン水抽出分離精製法、溶剤抽出精製法、限外口過精製法等が良く、特に制約はない。
- 15

- ところで、上述のようなフェノール性水酸基またはナフトール性水酸基(以下、フェノール性水酸基ならびにナフトール性水酸基を一括総称して単にフェノール性水酸基と呼ぶことがある)をエステル化する際に用いるエステル化剤としては、有機カルボン酸無水物、有機カルボン酸ハライド、有機カルボン酸のいずれでも良く、誘導したいエステルの炭素数によるエステル化剤の特徴により都合の良いものを選択すればよい。
- 20

- エステル化剤を具体的に例示すれば、無水酢酸、アセチルクロライド、アセチルプロマイド、酢酸、無水プロピオン酸、プロピオン酸クロライド、プロピオン
- 25



酸ブロマイド、プロピオン酸、無水酪酸、酪酸クロライド、酪酸、無水吉草酸、吉草酸クロライド、吉草酸ブロマイド、吉草酸、ピバリン酸クロライド、ピバリン酸、フェニル酢酸、フェニル酢酸クロライド、2-フェニルプロピオン酸、3-フェニルプロピオン酸、o-トリル酢酸、m-トリル酢酸、p-トリル酢酸、クメン酸等を挙げることが出来る。

これらのエステル化剤は単独あるいは任意の2種類以上を併用して用いることも可能である。

その使用量は、水酸基に対して10モル%以上用いればよく、上限は特に限定されず、過剰に用いて十分にエステル化を進行させた場合、過剰のエステル化剤は反応終了後除去すればよいが、現実的には反応容積効率、コスト等の観点から、水酸基に対し10倍モル以下、好ましくは5倍モル以下、さらに好ましくは3倍モル以下が良い。

具体的な反応は、エステル化剤の種類によって異なるが、それぞれについて述べれば、有機カルボン酸無水物については一般に用いられる反応で良い。

すなわち、フェノール性水酸基に対し、エステル化すべき任意の量の有機カルボン酸無水物を反応させたのち、副生する有機カルボン酸、過剰の有機カルボン酸無水物を常圧蒸留、減圧蒸留、水洗、炭酸塩等の弱塩基水洗浄等任意の方法もしくはそれらの組み合わせによって除去することにより、目的とするエステル化合物を得るものである。すなわち、部分エステル化物では、フェノール性水酸基に対して任意の量、好ましくは10モル%以上がエステル化されたエステル化物を用いる事が好ましいことから、10モル%以上の有機カルボン酸無水物を用い、完全エステル化物では、フェノール性水酸基に対して等モル以上、溶剤を兼ねればその上限は特に制限されるものではないが、経済効率、反応の容積効率を考慮すれば10倍モル%以下用いてエステル化する。なお、この使用量は後述の有機カルボン酸を用いた反応の際でも同様である。

エステル化反応温度は、60℃乃至200℃の範囲、望ましくは80℃乃至1

80℃の範囲、特に望ましくは100℃乃至160℃の範囲である。

エステル化反応時間は、反応基質の種類や反応温度に大きく左右されるが、およそ1時間乃至25時間の範囲であり、現実的には高速液体クロマトグラフィーやガスクロマトグラフィー等でエステル化剤の消失や水酸基の消失などを追跡しつつ終点を決定することが望ましい。

該エステル化反応における溶媒は、用いても用いなくても良い。原料とするフェノール性水酸基を有する物質が、反応温度に於いて充分溶解し、且つエステル化剤が液体である場合、また反応温度において溶解、あるいは樹脂に溶解し反応に支障がない場合には無溶媒で反応を行えばよい。

溶媒を必要とする場合、反応に不活性な溶媒であれば全て使用することが出来る。それらを例示すれば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン等のハロゲン化ベンゼン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒類、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類等を単独で、あるいは任意の組み合わせで用いることが出来る。

エステル化反応は、常圧、加圧（オートクレーブ中）、減圧のいずれでもよく、また反応系の雰囲気は空気中、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス中のいずれでも良いが、好ましくは窒素雰囲気下である。

次に、エステル化剤として有機カルボン酸ハライドを用いる場合における反応について説明する。この場合も一般に用いられる手法を用いることが出来る。

すなわち、フェノール性水酸基に対してエステル化すべき任意の量の有機カルボン酸ハライドを反応させれば良い。この場合、副生するハロゲン化水素は、

ピリジン、ピペラジン、トリエチルアミン等の反応に不活性な塩基を必要量存在させて系内においてトラップする方法と、ガスとして反応中に順次速やかに系外に放出し、反応系外に設置された水またはアルカリトラップを用いて捕捉する方法があるが、先に示した理由により、含窒素化合物、イオン性化合物の混入を避けるため、ハロゲン化水素ガスは、反応中速やかに系外に放出する方法が好ましい。この時、反応に不活性なガスの気流下において反応を行うとより好ましい。

有機カルボン酸ハライドの使用量は、部分エステル化物では、フェノール性水酸基に対して任意の量、好ましくは10モル%以上がエステル化されたエステル化物を用いるので、10モル%以上の有機カルボン酸ハライドを用い、完全エステル化物では、フェノール性水酸基に対して等モルもしくは小過剰を用いればよく、大過剰用いてもよいが、経済効率、反応の容積効率、さらに反応後の処理工程の煩雑さを考慮すれば、水酸基に対して10倍モル以下、好ましくは5倍モル、さらに好ましくは3倍モルの範囲で用いてエステル化すればよい。

反応温度、反応における溶媒の使用、反応の形態に関しては先の有機カルボン酸無水物の場合に準じればよい。

また、エステル化剤として有機カルボン酸を用いる場合に関しては、ほぼ有機カルボン酸無水物に準じればよいが、反応に際して酸触媒を必要とする。

酸触媒を例示すれば、塩酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸等の鉱酸類、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ジメチルスルホン酸、ジエチルスルホン酸等の有機スルホン酸類、トリフルオロメタンスルホン酸に代表される超強酸、アルカンスルホン酸型に代表される酸性イオン交換樹脂、パーフルオロアルカンスルホン酸型に代表される超強酸型イオン交換樹脂等が挙げられる。

その使用量は、原料の重量に対して超強酸の場合が0.00001乃至5質量%、好ましくは0.0001乃至1質量%、より好ましくは0.001乃至0.1質量%の範囲、イオン交換樹脂類の場合が1乃至100質量%、好ましくは10乃

至50質量%の範囲、その他の場合は0.01乃至10質量%、好ましくは0.

1乃至5質量%の範囲である。この範囲を下まわると反応速度が低下し、現実的な反応時間では完結しない。また、この範囲より大きくなると、副反応が無視できなくなり、あるいは触媒除去の行程の煩雑さ等を含めてコストの増大に繋がる。

5       以上、3種類のエステル化剤についてその反応を説明してきたが、いずれの場合もより精製度の高いエステル化物を得る必要のある場合には、反応終了後、水洗行程を導入すればよい。その場合はトルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等の水洗可能な溶媒を用いてエステル化反応を行い、洗浄廃水に酸性成分、イオン性不純物が混入しなくなるまで洗浄す  
10       ればよい。

      また、エステル化物のエステル化率は、10モル%乃至100モル%の範囲であるが、好ましくは50モル%乃至100モル%、より好ましくは90モル%乃至100モル%の範囲である。

      液晶表示素子用シール剤組成物中の多価フェノール硬化剤(2)の含有量を求  
15       める方法としては、特に制約するものではないが、例えば、クロマト分取法、赤外吸収スペクトル法(IR法)、官能基分析法、溶液/固体NMR(核磁気共鳴スペクトル)法を適宜組み合わせれば良い。

      液晶表示セル用シール剤中の多価フェノール硬化剤(2)の含有量を求める方法としては、特に制約するものではないが、例えば、熱分解-クロマト分取法、  
20       湿式分解-クロマト分取法、固体NMR法、赤外吸収スペクトル法等を適宜組み合わせれば良い。

      本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、多価フェノール硬化剤(2)として本発明の目的を害さない範囲で、適宜、公知の潜在性エポキシ硬化剤を併用使用しても何ら問題ない。

25       潜在性エポキシ硬化剤としては、50℃以上の加熱でエポキシ樹脂を実質的に硬化させる物質であれば好ましく使用できる。

潜在性エポキシ硬化剤としては、特に制約するものではないが、例えば、ジシ  
アンジアミドならびにその誘導体、ジヒドラジド化合物、4, 4-ジアミノジフ  
ェニルメタン、4, 4-ジアミノジフェニルスルホン、イミダゾール化合物-  
エポキシ樹脂アダクト体ならびにその錯体、ポリアミン化合物-エポキシ樹脂ア  
ダクト体、ポリアミン-ジイソシアナート化合物付加体、三フッ化ホウ素-アミ  
5   ンコンプレックス、有機酸無水物等が挙げられ、それらの1種または2種以上が  
使用できる。

好ましい潜在性エポキシ硬化剤としては、ジヒドラジド化合物、イミダゾール  
化合物-エポキシ樹脂アダクト体ならびにその錯体、有機酸無水物から選ばれた  
10   1種または2種以上である。

(ジヒドラジド化合物)

ジヒドラジド化合物の好ましい具体例としては、例えば、コハク酸ジヒドラジ  
ド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラ  
ジド、デカン二酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド等の炭素数4乃至2  
15   2の飽和脂肪酸骨格からなる二塩基酸ジヒドラジド類、イソフタル酸ジヒドラジ  
ド等に代表される芳香族二塩基酸ジヒドラジド類、更にはバリンヒダントイン骨  
格を持つジヒドラジド類等が挙げられる。

ジヒドラジド化合物としては、炭素数4乃至22のジカルボン酸化合物から誘  
導されたジヒドラジド化合物がより好ましい。

20   (イミダゾール化合物-エポキシ樹脂アダクト体)

イミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体の具体例としては、例えば  
多官能エポキシ化合物と、イミダゾール化合物と、多官能エポキシ化合物の質量  
の2倍量を越さない量のフェノールノボラック樹脂との反応生成物よりなり、多  
価エポキシ化合物中のエポキシ基対イミダゾール化合物の分子の比が(0.8:  
25   1)乃至(2.2:1)の範囲である70乃至150℃の軟化点温度を示す硬化  
剤が例示出来る。また該アダクト体にさらに中和可能な量の多価フェノール単量

体及び／又は多価フェノール樹脂を混合してなるアダクト体等も含まれる。

(ポリアミン化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体)

ポリアミン化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体としては、特に制約するものではないが、既に公知のポリアミン化合物とエポキシ樹脂とから誘導されるアダクト体で代表される。具体例としては、例えばエポキシ樹脂とポリアミンとの付加反応物に酸性水酸基を2個以上有する化合物を反応させて得られるアダクト体が挙げられる。酸性水酸基を2個以上有する化合物としてはフェノール樹脂、ポリフェノール樹脂、ポリカルボン酸等がある。

10 (アミン化合物とジイソシアナート化合物とのアダクト体またはその変性誘導体)

アミン化合物とジイソシアナート化合物とのアダクト体としては、既に公知の第1乃至第2級アミン化合物とジイソシアナートとを反応させて得られるアダクト体で代表される。また、アミン化合物とジイソシアナート化合物とのアダクト体の変性誘導体としては、例えば、N, N-ジアルキルアミノアルキルアミンと、環状アミンと、ジイソシアナートとを加熱反応させてなるアダクト体が例示出来る。さらに、該アダクト体で軟化点60℃以上、かつ3級アミノ基を持つ粉末状アダクト体の粒子表面に均一にジイソシアナート化合物を接触させて得られる組成物等が例示出来る。

(有機酸無水物)

20 有機酸無水物の例としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、エチレングリコールビストリメリテート、無水ピロメリット酸、ドデシニルコハク酸無水物、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、無水グルタル酸等を例示できる。

25 なお、前記潜在性エポキシ硬化剤の一部を下記の硬化促進剤として選定使用しても良い。

## (3) 硬化促進剤

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物で用いる硬化促進剤(3)とは、アルキル尿素誘導体及びフォスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種である。

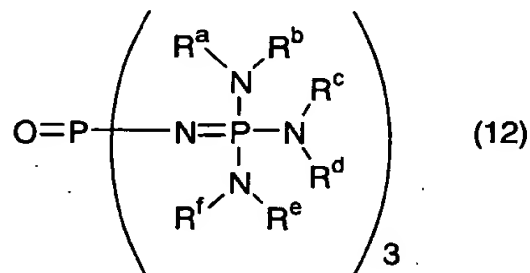
## (アルキル尿素誘導体)

- 5 アルキル尿素誘導体の具体例としては、例えば、3-(p-クロロフェニル)-1, 1-ジメチル尿素、3-(o, p-ジクロロフェニル)-1, 1-ジメチル尿素、トリレンジイソシアナートとジメチルアミンとから誘導された2, 4-[ビス(1, 1-ジメチル尿素)]トルエン及び/又は2, 6-[ビス(1, 1-ジメチル尿素)]トルエン、イソフォロンジイソシアナートとジメチルアミンから誘導されたイソ  
 10 フォロン骨格を有するアルキル尿素誘導体である3, 5-ジ(1, 1-ジメチルウレア)-5-メチル-2-シクロヘキセン-1-オン、ノルボルナンジイソシアナートとジメチルアミンから誘導されたノルボルナン骨格を有するアルキル尿素誘導体等が代表例である。

- 特に好ましいものとして、3-(p-クロロフェニル)-1, 1-ジメチル尿素、  
 15 2, 4-[ビス(1, 1-ジメチル尿素)]トルエン及び/又は2, 6-[ビス(1, 1-ジメチル尿素)]トルエンが挙げられる。

## (フォスファゼン化合物)

フォスファゼン化合物としては、下記化学式(12)で表されるものに代表される。



20

(式中、R<sup>a</sup>乃至R<sup>f</sup>は、水素原子、炭素数1乃至10の直鎖、分岐または環状の

アルキル基、または炭素数6乃至10のアリール基またはアラルキル基を表し、  
全て同一であっても異なっても良い。)

上記化学式(12)で表される $R^a$ 乃至 $R^f$ の具体的例としては、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、1-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2-メチル-1-ブチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、3-メチル-2-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、4-メチル-2-ペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-ヘプチル基、3-ヘプチル基、1-オクチル基、2-オクチル基、2-エチル-1-ヘキシル基、ノニル基またはデシル基等の脂肪族炭化水素基、フェニル基、トルイル基、ベンジル基、1-フェニルエチル基または2-フェニルエチル基等の含芳香族炭化水素基を挙

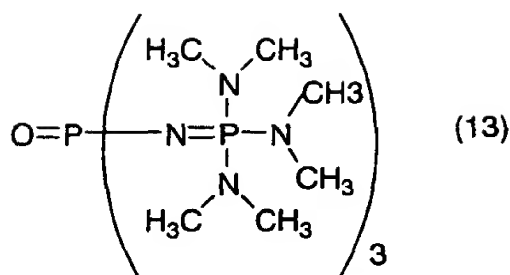
げることが出来る。  
これらのうち、好ましいものはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基またはシクロヘキシル基の様な炭素数1乃至6の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくはメチル基、エチル基である。

フォスファゼン化合物は、G.N.Koian et al. Journal of General Chemistry of The USSR, 55, 1453 (1985)に記載されているように、オキシ三塩化リンに3分子のイミノトリスアミノ(無置換、一置換、二置換)ホスホランを反応させて合成することができる。更に、精製が必要であればカラムクロマトグラフィー、蒸留、再結晶等の汎用される方法により精製することが出来る。

この様にして得られるフォスファゼン化合物は、通常固体である。

フォスファゼン化合物の好ましい例として、下記化学式(13)で示されたものを挙げる事が出来る。





本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、硬化促進剤（３）を０．１乃至  
 ２０質量％の範囲で含有させることが肝要である。０．１質量％以上であれば、  
 硬化剤（２）の硬化活性を加熱硬化時に十分引き出すことが出来る。また、２０  
 5 質量％以内で使用すれば、得られるエポキシ樹脂組成物の２５℃での保存安定性  
 を悪化させることなく、本発明の課題を解決できる。

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物の硬化促進剤（３）として特に好まし  
 い例は、３－（ｐ－クロロフェニル）－１，１－ジメチル尿素、２，４－[ビス（１，  
 １－ジメチル尿素）]トルエン、２，６－[ビス（１，１－ジメチル尿素）]トルエンの１  
 10 種、または、前記化学式（１２）で示されたフォスファゼン化合物から選ばれた  
 １種であり、最も好ましくは化学式（１３）で示されるフォスファゼン化合物で  
 ある。

硬化促進剤（３）は、湿式分解物の蛍光元素分析法で求めたアルカリ金属の総  
 和含有量が５０ｐｐｍ以下、好ましくは３０ｐｐｍ以下、より好ましくは１５ｐ  
 15 ｐｍ以下とする。そうすることで、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物また  
 はその硬化体である液晶表示セル用シール剤の液晶接触時に於いて、液晶相への  
 不必要な遊離イオンの移行を抑止できる。アルカリ金属の総和含有量を５０ｐ  
 ｍ以下とする為の精製方法には特に制約はなく、例えば溶剤抽出精製法等の既に  
 公知の方法が適用できる。

20 本発明の液晶表示セルシール剤用組成物中の硬化促進剤（３）の種類とその量  
 を把握する方法としては、特に限定するものではないが、例えば溶剤抽出して、

その抽出液をGPCで分取すると共に赤外吸収スペクトルまたはNMR（核磁気共鳴スペクトル）等で特定・同定し定量する方法、元素分析法等が一般的である。また、その硬化体である液晶表示セル用シール剤中の硬化促進剤の種類とその量を把握する手段としては、特に限定するものではないが、例えば熱分解ークロマト分取法、湿式分解ークロマト分取法、熱分解ガスクロ法、熱分解ーマススペクトル法、固体NMR法等を適宜組み合わせて行えば良い。

硬化促進剤（3）としては、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物の作用効果を害しない範囲で、下記に示すその他の硬化促進剤を適宜併用しても良い。

その他の硬化促進剤としては、イミダゾール化合物とその塩類、トリスジメチルアミノメチルフェノール塩類、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7塩類、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7塩類、1, 5-ジアザビシクロ（4, 3, 0）-ノネン-5塩類、6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）-ウンデセン-7塩類等から選ばれた1種または2種以上が挙げられる。

（イミダゾール化合物）

イミダゾール化合物の具体例としては、特に制約はないが、例えば、N-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール等で代表できる。

（イミダゾール塩類）

イミダゾール塩類としては、例えばイミダゾール化合物のイソシアヌール酸付加物、イミダゾール化合物の多価カルボン酸付加物等が例示される。

（トリスジメチルアミノメチルフェノール塩）

トリスジメチルアミノメチルフェノール塩には、例えばトリスジメチルアミノメチルフェノールオクチル酸塩、トリスジメチルアミノメチルフェノールオレイン酸、トリスジメチルアミノメチルフェノール蟻酸塩等が例示できる。

（1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7塩）

1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7塩（以下、単にDBU

塩と呼ぶ) には、例えば、DBUフェノール塩、DBU多価フェノール化合物塩、DBUポリフェノール塩、DBUオクチル酸塩、DBUオレイン酸塩、DBU蟻酸塩等が代表的な例である。

(1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)-ノネン-5塩)

5        1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)-ノネン-5塩(以下、単にDBN塩と呼ぶ) には、例えば、DBNフェノール塩、DBN多価フェノール化合物塩、DBNポリフェノール塩、DBNオクチル酸塩、DBNオレイン酸塩、DBN蟻酸塩、DBNパラトルエンスルホン酸塩等が代表的な例である。

10        (6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7塩)

6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7塩(以下、単にDB塩と呼ぶ) には、例えば、DBフェノール塩、DB多価フェノール化合物塩、DBポリフェノール塩、DBオクチル酸塩、DBオレイン酸塩、DB蟻酸塩、DBパラトルエンスルホン酸塩等が代表的な例である。

15        (4) 0℃以下の軟化点温度を持ちその一次粒子の平均粒子径が5 μm以下のゴム状ポリマー微粒子

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物においては、必要に応じて、振り振り法と言われるTorsional Braid Analyzer(以下、単にTBAと呼ぶ。) で求めた軟化点温度で0℃以下の軟化点温度を持ち、かつ電子顕微鏡観察から求めた一次粒子の平均粒子径が5 μm以下のゴム状ポリマー微粒子

20        (4)(以下、単にゴム状ポリマー微粒子と呼ぶ事がある。) を1乃至25質量%含有させることが好ましい。その際、ゴム状ポリマー微粒子は一次粒子の平均粒子径として、0.01乃至5 μmが好ましく、0.05乃至2 μmがより好ましい。

25        本発明の液晶表示セルシール剤用組成物中にゴム状ポリマー微粒子を1質量%

以上使用することで、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物を用いて製造される液晶表示素子自体のプレッシャークッカーテスト後の接着信頼性を向上させることかでき、25質量%以下とすることで硬化体に必要な耐熱剛性を確保でき、好ましい。特に、ゴム状ポリマー微粒子(4)を液晶表示セルシール剤用組成物  
5 中に占める割合で、1乃至20質量%の範囲とすることがより好ましく、1乃至15質量%とすること特に好ましい。

また、ゴム状ポリマー微粒子(4)の軟化点温度が0℃以下であることにより、低温下での接着信頼性がより向上する傾向にあり好ましい。更に、ゴム状ポリマー微粒子(4)の一次粒子径を5μm以下とすることにより、液晶セルのギャップを薄くすることができ、高価な液晶の使用量を抑制することができると共に液  
10 晶表示応答速度をも向上することができる。

更により好ましいゴム状ポリマー微粒子(4)としては、-30℃以下の軟化点温度を持ち、その一次粒子径が0.01乃至2μmの範囲のシリコンゴム微粒子、及び/又はアクリルゴム微粒子またはポリオレフィンゴム微粒子であること  
15 が挙げられ、さらに好ましくはそのゴム状ポリマー微粒子(4)が架橋性ゴム粒子であることである。

これらのゴム状ポリマー微粒子(4)は軟化点温度が0℃以下であれば、既に公知の以下ようなゴム状ポリマーを適宜選定使用できる。

例えば、アクリルゴム系のゴム状ポリマー、シリコンゴム系のゴム状ポリマー、共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー、オレフィンゴム系ゴム状ポリマー、ポリエステルゴム系ゴム状ポリマー、ウレタンゴム系ゴム状ポリマー、複合化ゴムやエ  
20 ポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマーが例示できる。特にこれらのゴム状ポリマーのなかでエポキシ基と反応する官能基を有するものが好ましい。

これら液晶表示セルシール剤用組成物に用いるゴム状ポリマー微粒子(4)は  
25 前記したものの中から1種または2種以上混合して使用することができる。

これらゴム状ポリマー微粒子の具体例を以下に示す。

＜アクリルゴム系のゴム状ポリマー微粒子＞

アクリルゴム系のゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えばコア部がアクリルゴムからなるコア／シェル型エマルジョンを乾燥して得られる粒子、また、エポキシ樹脂中でアクリル系モノマーを非水分散重合させてなる樹脂組成物、更には、エポキシ基と反応する官能基を導入してなるアクリルゴムポリマー溶液を別個に調整後、エポキシ樹脂中に投入または滴下して、機械的に混合し、脱溶剤またはグラフト化させてアクリルゴム微粒子をエポキシ樹脂中に安定的に分散させた樹脂組成物などがある。

＜シリコンゴム系のゴム状ポリマー微粒子＞

シリコンゴム系のゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば粉末状のシリコンゴム微粒子、また、エポキシ樹脂に二重結合を導入してその二重結合と反応可能な片末端アクリレート基を持つシリコンマクロモノマーを反応させた後、ビニルシリコンとハイドロジェンシリコンとを仕込み、分散重合させた樹脂組成物がある。

＜共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー微粒子＞

共役ジエンゴム系のゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えば1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、イソプレン、1, 3-ヘキサジエン、クロロプレン等のモノマーを重合または共重合して得られた共役ジエンゴム状ポリマー微粒子が例示でき、すでに公知の物で良く、特に制約はない。市販品をそのまま使用することができる。より具体的な共役ジエンゴムの例としては、ブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体、末端にカルボキシル基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体、末端にアミノ基を有するブタジエンとアクリロニトリルとの共重合体等がある。

＜オレフィンゴム系ゴム状ポリマー微粒子＞

オレフィンゴム系ゴム状ポリマー微粒子の具体的な例としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン等の単独非晶質重合体ま

たは共重合可能な他のモノマーとの共重合体やターポリマーからなる微粒子またはその組成物が例示できる。オレフィンゴムラテックス等の形で市販されている物を、エポキシ樹脂中で脱水処理し、オレフィンゴムをエポキシ樹脂中に分散安定化させてなる樹脂組成物も良い例である。

5      <ポリエステルゴム系ゴム状ポリマー微粒子>

ポリエステルゴム系ゴム状ポリマー微粒子とは、ポリマー骨格にポリエステル結合が含有されているゴム状ポリマーからなる微粒子であり、特に制約はない。具体的なポリエステルゴムの例を挙げれば、例えば液状ポリシロキサンジオール、液状ポリオレフィンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等から選ばれた少なくとも1種のジオール成分と、必要に応じてトリオール以上の多価アルコール化合物の共存下に、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸、フタル酸等から選ばれた少なくとも1種の二塩基酸とから誘導される低軟化点ポリエステル樹脂、また、前記二塩基酸の代わりに酸無水物を用いた低軟化点ポリエステル樹脂、またはヒドロキシ多価カルボン酸等から誘導される低軟化点ポリエステル樹脂が例示できる。

15      <ウレタンゴム系ゴム状ポリマー微粒子>

ウレタンゴム系ゴム状ポリマー微粒子とは、ゴム状ポリマー骨格にウレタン結合及び／又は尿素結合が含有されているゴム状ポリマーからなる微粒子であり、特に制約はない。具体的なウレタンゴムの例を挙げれば、例えば液状ポリシロキサンジオール、液状ポリオレフィンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等から選ばれた少なくとも1種からなるジオール成分と、必要に応じてトリオール以上の多価アルコール化合物の共存下に、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナート等で代表されるすでに公知のジイソシアナート化合物とを作用させて得られるゴム状ポリウレタン、更には、例えば液状ポリシロキサンジアミン、液状ポリオレフィンジア

ミン、ポリプロピレングリコールジアミン等から選ばれた少なくとも1種の長鎖  
ジアミン成分と、必要に応じてトリアミン以上の多価アミン化合物の共存下に、  
ヘキサメチレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、トリレンジ  
イソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシア  
ナート等で代表されるすでに公知のジイソシアナート化合物とを作用させて得ら  
れるゴム状ポリウレタン等を例示出来る。

#### <複合化ゴム粒子>

複合化ゴム粒子としては、例えば前記のアクリル系、シリコン系、共役ジエン  
系、オレフィン系、ポリエステル系、ウレタン系の2種以上からなるグラフトポ  
リマー及び/又はブロックポリマーまたはコアシェルポリマー、複層ポリマー等  
からなる微粒子が例示できる。

#### <エポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマー>

エポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマーとしては、例えば前記の  
アクリル系、シリコン系、共役ジエン系、オレフィン系、ポリエステル系、ウレ  
タン系の粒子にエポキシ基と反応する官能基を導入してなるものが代表的な例で  
ある。

このエポキシ基と反応する官能基を有するゴム状ポリマーでは、エポキシ基と  
反応する官能基を有する単量体に由来する繰り返し構造がゴム状ポリマー中に占  
める重量割合で0.1乃至25質量%であることが好ましい。

エポキシ基と反応する官能基を有する単量体に由来する繰り返し構造の含有量  
を0.1質量%以上、25質量%以下とすることで得られる液晶表示セルシール  
剤用組成物の接着性が著しく向上する。

エポキシ基と反応する官能基としては、例えば、メルカプト基、アミノ基、  
イミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、ヒドロキシル基等が挙げ  
られる。

ゴム状ポリマーには、これらの官能基のうち少なくとも1種を0.01乃至2

5 質量%導入されているものが好ましく、0.1乃至10質量%導入されているものがより好ましい。

官能基の導入方法には、特に限定はなく、官能基含有モノマーと主鎖ポリマーを構成するモノマーとのランダム共重合法、交互共重合法、縮合重合法、付加重合法、5 コア-シェル重合法による導入方法、イオン吸着導入法、膨潤含浸導入法、ゴム状粒子を形成するポリマーヘグラフト重合する方法等いずれの方法でもよい。

このなかでも共重合したり、グラフト重合方法が、少ない量で効率良くゴム状ポリマー微粒子表面近傍に必要な官能基を配置導入出来るので好ましい。

10 本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、ゴム状ポリマー微粒子(4)がエポキシ樹脂中に粒子として形状を保持するものが好ましい。

エポキシ樹脂中にゴム状ポリマー微粒子(4)が粒子として存在していることを判別する手段としては、特に制約するものではないが、例えば濁りの無いエポキシ樹脂とゴム状ポリマー微粒子との混合物を作り、同組成物を光学顕微鏡で観察し、該ゴム状ポリマー微粒子が粒子として存在することを確認する方法、また15 同組成物にポリメルカプタン系硬化剤の所定量を加えて硬化させて得た硬化体の微小切片の破断面をオスミウム酸染色増感して走査型電子顕微鏡にて観察し粒子の存在を確認する方法等が適宜採用できる。

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物中では、ゴム状ポリマー微粒子(4)がエポキシ樹脂(1)と事前にグラフトしていても良く、グラフトしていなくても20 も良い。

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物中ならびに液晶表示セル用シール剤中のゴム状ポリマー微粒子(4)の種類とその量ならびに粒子径を把握する方法としては、特に限定するものではないが、例えばその硬化体の断片について走査型電子顕微鏡像(SEM)を解析する方法、または該断片をオスミウム酸染色増感25 させた後、透過型電子顕微鏡(TEM)にて粒子像を確認する方法、またSEM観察と同時に元素分析解析像とを比較して同定ならびに定量する方法、該ミクロ



層を顕微赤外吸収スペクトル測定して判別する方法、ミクロ層を熱線照射させて分解発生してくるガス成分を同定して判別する方法、ミクロ層の体積比容から換算して質量比を求める方法等適宜組み合わせることができる。

5       (5) 無機質充填剤

無機質充填剤(5)としては、通常電子材料分野で無機充填剤として使用可能なものであればいずれでもよい。具体的には、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化亜鉛、二酸化珪素、チタン酸カリウム、カオリン、アスベスト粉、非晶質シリカ粉、石英粉、雲母、ガラス繊維、カーボンブラック、窒化珪素、窒化アルミ、三窒化チタン等  
10       が挙げられ、それらの1種または2種以上を混合して使用できる。

好ましい無機充填剤(5)は、高純度シリカ及び／又は高純度アルミナまたは酸化チタンである。

15       より好ましくは、湿式分解物の原子吸光分析法で求めたアルカリ金属の含有量の総和量が50 ppm以下、さらに好ましくは30 ppm以下、特に好ましくは15 ppm以下である高純度シリカ及び／又は高純度アルミナまたは酸化チタンが挙げられる。これらを使用することで本発明の液晶表示素子用シール剤組成物硬化体から液晶相へ遊離イオンが移行するのを抑止できる。アルカリ金属の含有  
20       量の総和を50 ppm以下とする為の精製方法には、特に制約はなく、例えば製造原料の段階で水溶液とし、イオン交換法精製法等の精製方法で得ることができる。

また、無機質充填剤(5)は、632.8 nm波長のレーザー法粒子径測定器により求めた重量加積曲線上の99重量%粒子径値( $d^{99}$ )が5  $\mu$ m以下にある  
25       ものが好ましく、さらに質量加積曲線上の50重量%値で示される重量平均粒子径値( $d^{50}$ )が0.005乃至1  $\mu$ mの範囲であるものがより好ましい。

一般的には、 $d^{99}$ が $5\mu\text{m}$ 以下である無機質充填剤を用いると液晶パネルのギャップ幅の寸法安定性が一層向上し好ましい。

5 本発明の液晶表示素子用シール剤組成物では、無機質充填剤（５）は必要に応じて用いられるが、好ましい含有割合としては５乃至４５質量％である。５質量％以上含有させる事でスクリーン印刷またはディスペンサー塗布作業性を向上でき、また、４５質量％以下とすることで組成物の流動性を確保でき、スクリーン印刷時のカスレ又はディスペンサー詰まりを多発することなく塗布作業でき好ましい。特に１０乃至４０質量％の範囲が好ましい。

10 また、無機質充填剤（５）は特に制約するものではないが、事前にエポキシ樹脂（１）やシランカップリング剤（６）でグラフト化変性させたのち使用することが好ましい。

15 グラフト化変性は、無機充填剤（５）の一部または全部に対してグラフト化変性されていてよい。その際、グラフト化率は、繰り返し溶剤洗浄法で求めた質量増加率で表され、通常無機質充填剤（５）の１００質量部当たりエポキシ樹脂（１）、シランカップリング剤（６）のいずれか又は双方の１乃至５０質量部が化学的に結合されていることが好ましい。

20 本発明の液晶表示セルシール剤用組成物中の無機質充填剤（５）の種類とその量を把握する方法としては、特に限定するものではないが、例えば濾過分取法、X線回析スペクトル法、元素分析法、加熱焼却残渣法、湿式熱分解－原子吸光法、電子顕微鏡観察像解析法等を適宜組み合わせれば良い。また、その硬化体である液晶表示セル用シール剤中の無機質充填剤の種類とその量を把握する手段としては、特に限定するものではないが、例えばX線回析スペクトル法、元素分析法、加熱焼却残渣法、湿式熱分解－原子吸光法、電子顕微鏡観察像解析法等を適宜組み合わせる行って良く、特に限定はない。

25

（６）シランカップリング剤

本発明の液晶表示素子用シール剤組成物では、必要に応じてシランカップリング剤（６）を用いるが、その好ましい含有割合は０．１乃至５質量％である。０．１質量％以上の使用でガラス基板に対する接着性が確保でき、また５質量％以上を越えて使用してもそれ以上顕著な作用効果を引き出せない。好ましくは０．５乃至３質量％である。

シランカップリング剤（６）としては、通常用いるものはいずれでも使用することができるが、例えばトリアルコキシシラン化合物またはメチルジアルコキシシラン化合物等を挙げることができる。好ましくは、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N$ -アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N$ -アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ -アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $N$ -フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N$ -フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N$ -フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N$ -フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等が例示出来る。なかでも $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $N$ -フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリエトキシシランから選ばれた１種または２種以上がより好ましい。

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物中のシランカップリング剤（６）の種類とその量を把握する方法としては、特に限定するものではないが、例えば溶剤抽出分取法、NMRスペクトル同定法、ガスクロマト法、蒸留分取法法等を適宜組み合わせて行えば良い。またその硬化体である液晶表示セル用シール剤中のシ  
5 ランカップリング剤の種類とその量を把握する手段としては、特に限定するものではないが、例えば熱分解ガスクロームススペクトル法、固体NMR法等を適宜組み合わせて行うことができ、特に限定はない。

#### （７）溶剤

10 本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、該組成物１００質量部に対し、さらにエポキシ樹脂と相溶し、かつ沸点が１５０乃至２２０℃の範囲にあるエポキシ基に対して不活性な溶剤（７）を１乃至２５質量部の範囲で含有させて良い。溶剤を含有させることでスクリーン印刷適性や接着被着体への濡れ性の向上が図れる。好ましくは、沸点が１６０乃至２００℃の範囲にある高沸点溶剤が挙げら  
15 れる。

溶剤（７）の具体的な例としては、特に制約するものではないが、例えば、シクロヘキサノンの如きケトン溶剤、エーテル溶剤、アセテート溶剤が好ましい例である。

エーテル溶剤の具体的な例として、エチレングリコールモノメチルエーテル、  
20 エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジフェニルエーテル、ジエチレングリコール  
25 モノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジ

エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジフェニルエーテルが挙げられる。

- 5       また、アセテート溶剤として好ましくは、例えばエチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノメチルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート等が挙げられる。

- 15       特に好ましい溶剤（7）としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテートから選ばれた少なくとも1種である。

- 20       液晶表示セルシール剤用組成物中の溶剤の種類やその量比を知る方法としては特に制約はないが、例えば乾燥減量法、ガスクロマト（分取）法、蒸留分取法、ガスマス法、赤外吸収スペクトル法、NMR法等を適宜組み合わせて行えば良い。

- 25       （8）50℃以上の軟化点温度を持ちその一次粒子の一次平均粒子径が2 μm以下である高軟化点ポリマー微粒子

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、必要に応じて、該組成物100

質量部に対して、高軟化点ポリマー微粒子（８）を０．１乃至２５質量部の範囲で含有させて良い。０．１質量部以上併用使用することで、真空枚葉熱プレスまたは剛性枚葉熱プレス一次接着工程で貫通泡やしみ出しの発生の無いシール接着をより一層確実なものとする事ができ、また、２５質量％以下の併用使用でギャップ出し作業性を十分確保できることから好ましい。

高軟化点ポリマー微粒子（８）とは、ＴＢＡから求めた軟化点温度で５０℃以上の軟化点温度を持ち、かつ電子顕微鏡観察による一次粒子の平均粒子径が２μm以下の高軟化点アクリルポリマー微粒子（８）（以下、単に高軟化点ポリマー微粒子と呼ぶ事がある。）である。

高軟化点アクリルポリマー微粒子（８）の一次粒子の平均粒子径を、２μm以下とすることでギャップ出し作業性が確保できる。一次粒子の平均粒子径は０．０１乃至１μmの範囲とすることが好ましく、０．２乃至０．５μmの範囲とすることがより好ましい。

高軟化点アクリルポリマー微粒子（８）は架橋型、非架橋型いずれでも使用することができるが、架橋型が好ましく、特に微架橋構造を持つ高軟化点アクリルポリマー微粒子がより好ましい。

微架橋構造を持つ高軟化点アクリルポリマー微粒子は、ポリマーを製造する際に架橋性モノマーを全モノマー中に０．１乃至５質量％の範囲、好ましくは１乃至３質量％にすることにより製造することができる。

微架橋度の指標の一つとしては、ゲル分率がある。これは、１０gの高軟化点ポリマー微粒子を５０gのメチルカルビトール溶剤中に分散し、２５℃１時間攪拌後に濾過、濾液量とその濾液中のポリマー含有量（溶解量）を求め、

$$\text{ゲル分率（％）} = (\text{溶解量} / 10 \text{ g}) \times 100$$

とする指標である。

このゲル分率指標で０乃至５０％の範囲が好ましく、０乃至５％であることが更に好ましい。

高軟化点アクリルポリマー微粒子は、化学構造式から算出される濡れ指数で9乃至11の範囲にあるものが好ましく、9.3乃至10.5の範囲に有るものにより好ましい。

5 高軟化点アクリルポリマー微粒子(8)の具体的な例としては、例えば0.1乃至5質量%の架橋性モノマーを共重合させてなる微架橋型のポリメタクリル酸メチルエステル主成分型ポリマー、アイオノマー構造を0.1乃至5質量%の範囲で持つポリメタアクリル酸メチルエステルポリマーが例示できる。この高軟化点アクリルポリマー微粒子では、その粒子表面にエポキシ基、アミノ基、イミノ基、メルカプト基、カルボキシル基等の1種の官能基を導入されていることが一層好ましい。

10 更に好ましくは、60乃至150℃の軟化点温度を持ち、その一次粒子径が0.01乃至1 $\mu$ mの範囲にあるものである。

ところで、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、前記のゴム状ポリマー微粒子(4)と高軟化点アクリルポリマー微粒子(8)とが事前に複合化されていても良く、例えば、ゴム状ポリマー微粒子(4)がコア相をなし高軟化点アクリルポリマー微粒子(8)がシェル相を形成してなるいわゆる(4)と(8)のコアシェル型複合微粒子(A)とする態様挙げられる。また、その逆の高軟化点アクリルポリマー微粒子(8)をコア相とし、ゴム状ポリマー微粒子(4)をシェル相とするコアシェル型複合微粒子(B)を用いる態様例も好ましい例である。特に前者のコアシェル型複合微粒子(A)を使用する態様例が好ましい。

20 コア相としてゴム状ポリマー微粒子(4)を内包するコアシェル型複合微粒子(A)では、コア：シェルの質量比が(1:0.3)乃至(1:2)の範囲にあることが望ましい。

25 液晶表示セルシール剤用組成物中または液晶表示セル用シール剤中の高軟化点ポリマー微粒子の種類またはその量比を求める方法としては、特に限定はなく、前記ゴム状ポリマー微粒子の測定方法と同様な方法で行うことができる。

(9) ギャップ出しコントロール剤

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、前記のエポキシ樹脂組成物に更にギャップコントロール剤(9)を含有させた組成物がより好ましい態様である。

5        ギャップ出しコントロール剤(9)とは、液晶表示素子のギャップ幅をおよそ3乃至7  $\mu\text{m}$ の幅で任意かつ正確に調節するための物質であり、そのような調節ができるものであれば有機質または無機質のいずれでも使用することができる。

      ギャップ出しコントロール剤(9)は、必要に応じて本発明の液晶表示セルシール剤用組成物100質量部に対して0.1乃至5質量部の割合で適宜含有させることが好ましい。より好ましくは0.5乃至2.5質量部の範囲である。

      ギャップ出しコントロール剤(9)としては、例えばエポキシ樹脂(1)又は必要に応じて用いる溶剤(7)などによって変形や溶解、膨潤されない真球状、ラグビーボール状粒子、棒状繊維等の上下左右対象の無機質粒子または熱硬化性のポリマー粒子が挙げられる。

15        ギャップ出しコントロール剤(9)の無機質粒子の例としては、真球シリカ粒子、真球アルミナ粒子、ガラス短繊維、金属短繊維、金属粉等が挙げられる。

      また、有機質のギャップ出しコントロール剤(9)としては、熱硬化性のポリスチレン真球状粒子や、その他、フェノール樹脂系熱硬化粒子、ベンゾグアナミン樹脂系熱硬化粒子等が挙げられる。

20        無機質粒子はギャップ精度を高精度で制御可能であるので、特に好ましい例である。

      液晶表示セルシール剤用組成物中または液晶表示セル用シール剤中のギャップコントロール剤の種類またはその量比を求める方法としては、特に限定はないが、例えば硬化体のSEM観察像解析法、同TEM観察像解析法、分離濾別法、熱分解ガスクロ法、加熱残渣X線回析法、元素分析法等が挙げられる。



### (10) 導電性ビーズ

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、シール機能と合わせ異方導電性の機能を同時に付与する目的で、前記のエポキシ樹脂組成物100質量部に対し、更に導電性ビーズ(10)を1乃至15質量部を併用して含有させてなる組成物も好ましい態様として包含される。導電性ビーズを1乃至15質量部の割合で含有させることで、異方導電性の機能を付与できる。1質量部以上の使用で、上下導通性機能を付与でき、15質量部未満とすることで両横(左右)電極間の絶縁特性の確保ができるので好ましい。

導電性ビーズ(10)としては、特に制約するものではないが、例えば平均粒子径が3乃至10 $\mu\text{m}$ で、かつ最大粒子径が10 $\mu\text{m}$ 以下、最小粒子径が0.1 $\mu\text{m}$ 以上の導電性ビーズが好ましい。

導電性ビーズ種としては、特に制約するものではないが、以下に具体例を示す。

例えば、貴金属粒子、貴金属合金粒子、卑金属粒子、卑金属合金粒子、その他金属被覆型有機物粒子や金属被覆型絶縁性無機粒子などであっても良い。

#### 15 (貴金属)

例えば金、銀、白金等が例示できる。

#### (貴金属合金)

例えば、銀・銅合金、金・銅合金、金・銀合金、白金・銀合金、金・白金合金、金・ニッケル合金、銀・ニッケル合金等が例示できる。

#### 20 (卑金属)

例えば、銅、ニッケル、錫、タングステン等を例示できる。

#### (卑金属合金)

例えば、銅・ニッケル合金、銅・錫合金、ハンダ等を例示できる。

#### (金属被覆型有機物粒子)

25 例えば、ポリスチレンやポリメタクリル酸メチルで代表される有機ポリマー粒子に、前記導電性金属皮膜を形成させたものが代表的な例である。市販品として

積水ファインケミカル社より商品名「マイクロパールAUシリーズ」が知られ、好ましく使用できる。

(金属被覆型絶縁性無機粒子)

例えば、雲母やガラスビーズで代表される高絶縁性の無機質粒子に前記導電性金属皮膜を形成させたものが代表的な例である。

導電性ビーズとして、その一次分散安定性が確保しやすい点で、金属被覆型有機物粒子を本発明の液晶表示セルシール剤用組成物中に占める割合で3乃至7体積%含有させた態様が好ましい。特に、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、導電性ビーズ(10)が有機ポリマーを芯に持ち、金、銀、金・銅合金、銀・銅合金、ニッケルまたはそれらの合金等から選ばれた少なくとも1種の金属被覆相からなっている導電性ビーズを使用するものが好ましい。

導電性ビーズの平均粒子径は、前記の範囲とすることが良く、平均粒子径が1  $\mu\text{m}$ 以下のものの使用では電極間に導電性粒子があっても良好な上下導通特性が得られにくく、一方、平均粒子径または最大粒子径が1.0  $\mu\text{m}$ を超えたものを使用するとショート原因となりやすい。

なお、液晶表示セルシール剤用組成物中または液晶表示セル用シール剤中の導電性ビーズ(導電粒子)の種類またはその量比を求める方法としては、特に限定はなく、元素分析法、硬化体のTEMまたはSEM像解析法、濾過分別法等を適宜組み合わせて行うことができる。

その他添加剤

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、必要に応じて、更にワックス、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤の使用が可能である。

(11) ワックス

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、接着性を保持しつつ低透湿性機

能の向上ならびに低吸水性のより一層の向上を主目的として、ワックス（１１）を使用することができる。そのワックス（１１）の使用割合としては、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物の１００質量部に対してワックス０．１乃至５質量％含有するのが良い。

- ５        液晶表示セルシール剤用組成物１００質量部に対してワックスを０．１質量部以上、５質量部以下とすることで、該硬化体の８０℃、相対湿度９５％以上の高温高湿環境下で、その硬化物の８０℃透湿度をよりいっそう小さくできる。それに伴って、高耐久性に富む液晶表示セルの製造可能になる。

- ワックス（１１）としては特に限定はなく、いずれのワックスでも使用することができる。例えば、動物系天然ワックス、植物系天然ワックス、鉱物系天然ワックス、石油系ワックス、合成炭化水素系ワックス、変性ワックス、水素化ワックス等が挙げられる。
- 10

- このなかでも、融点が７０℃以上１５０℃以下のワックスが好ましく、カルナバワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュートロブッシュワックス、変性フィッシュートロブッシュワックスがより好ましい。
- 15

- また、ワックス（１１）を含有させてなる本発明の液晶表示セルシール剤用組成物では、その液晶表示セルシール剤用組成物の硬化前の状態に於いて、ワックスは独立した一次粒子として存在していることが好ましく、電子顕微鏡や光学顕微鏡観察による一次粒子の平均粒子径は、０．０１乃至５μmの範囲にあることが好ましく、０．０１乃至３μmの範囲にあることがより好ましい。
- 20

以下にワックス（１１）のより具体的な例を示す。

（動物系天然ワックス）

例えば、蜜ロウ、鯨ロウ、セラックロウ等が挙げられる。

（植物系天然ワックス）

- 25        例えば、カルナバワックス、オリキュリーワックス、キャンデリラワックス、木ロウ、ケーンワックス等が挙げられる。

(鉱物系天然ワックス)

例えば、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン等が挙げられる。

(石油系ワックス)

例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。

5 (合成炭化水素系ワックス)

例えば、フィッシャートロブッシュワックス及びその誘導体、ポリエチレンワックス及びその誘導体、ポリプロピレンワックス及びその誘導体等が挙げられる。

(変性ワックス)

例えば、酸化ワックス、モンタンワックス、酸変性ワックス等が挙げられる。

10 (水素化ワックス)

例えば、ステアリン酸アミドワックス等のアミドワックス、ポリエステルワックス、オパールワックス等が挙げられる。

#### 液晶表示セルシール剤用組成物の調整方法

15 本発明の液晶表示セルシール剤用組成物の調整は、(1) エポキシ樹脂、(2) 多価フェノール硬化剤、(3) アルキル尿素誘導体及びフォスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる硬化促進剤、必要に応じて更に(4) 0℃以下の軟化点温度を持ち、その一次粒子の平均径が5  $\mu$ m以下であるゴム状ポリマー微粒子、(5) 無機質充填剤、(6) シランカップリング剤、(7) 溶剤、(8)  
20 高軟化点ポリマー微粒子、(9) ギャップ出しコントロール剤、(10) 導電性ビーズ、(11) ワックス、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤等のその他添加剤等を適宜添加し、混合すれば良く特に限定はない。

混合には、例えば、双腕式攪拌機、ロール混練機、2軸押出機等すでに公知の機械を用いて行って良く、最終的に真空脱泡処理後にガラス瓶やポリ容器に密封  
25 充填され、貯蔵、輸送される。

### 液晶表示セルシール剤用組成物の物性

液晶表示セルシール剤用組成物の硬化前の粘度としては、特に限定はないが、ブルックフィールド型粘度計（B型粘度計）やE型粘度計による25℃粘度が1乃至1000 Pa・sの範囲が好ましく、5乃至500 Pa・sの範囲がより好ましく、10乃至200 Pa・sの範囲が最も好ましい。本発明の液晶表示セルシール剤用組成物は、事前に加熱養生等の方法で前記の範囲に粘度調製をして製造される。

また、B型粘度計またはE型粘度計のローター番号を同一とする毎分1回転のズリ速度から求められた1rpm粘度値と10回転のズリ速度の時の10rpm粘度値の比（1rpm粘度値/10rpm粘度値）であらわされるチクソ指数には、特に制約はないが、好ましくは1乃至3の範囲であることが望ましい。

### 液晶表示素子の製造方法

本発明の液晶表示素子の製造方法は、TN液晶、STN液晶、強誘電液晶、反強誘電液晶を用いてなる液晶表示素子の製造において、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、50乃至120℃の温度でプレキュア後、もう一方の対基板とで位置合わせを行って重ね合わせて仮固定後、その対基板を80乃至200℃で熱圧縮処理し、該対基板を3乃至7μmの範囲で均質な厚みに接合固定した後、該セル内に液晶材料を注入し、注入孔を光硬化型液晶シール剤組成物または2液型液晶シール剤組成物で封孔させて得る事を特徴とする製造方法である。

また、本発明の別の液晶表示素子の製造方法は、TN液晶、STN液晶、強誘電液晶、反強誘電液晶を用いてなる液晶表示素子の製造に、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、50乃至120℃の温度でプレ

キュア後、液晶を滴下させて空気を閉じ込めない様にもう一方の対基板を重ね合わせ、位置合わせをして、仮固定後、その対基板を80乃至150℃で熱圧縮処理し、該対基板を3乃至7  $\mu\text{m}$ の範囲で均質な厚みに接合固定させた後、呼吸孔を光硬化型液晶シール剤組成物または2液型液晶シール剤組成物で封孔させて得ることを特徴とする製造方法である。

その際、溶剤を含有している液晶表示セルシール剤用組成物を完全硬化させて接着シールするには、事前にプレキュアが必要である。プレキュア条件には特に制約はないが、含有する溶剤分を100としてその少なくとも95質量%以上が脱溶剤化でき、かつ含有する硬化剤の熱活性温度以下の加熱乾燥温度を選択することが一般的であり、70乃至120℃が好ましい。一般的なプレキュア条件として、より好ましくはプレキュア温度が80℃乃至100℃の範囲、熱処理時間として30乃至5分である。高温化するほど短時間乾燥にすることが好ましい。120℃を超えたプレキュアであっても脱溶剤化は可能であるが、硬化反応の進行でギャップ幅の精度が低下する傾向にあり注意が必要である。

用いられる液晶セル用基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板が挙げられる。これらの基板群では、当然の事として酸化インジウムで代表される透明電極やポリイミド等で代表される配向膜、その他無機質イオン遮蔽膜等が必要部に施工されてなる、いわゆる液晶セル構成用ガラス基板または同プラスチック基板が用いられる。

基板に液晶表示セルシール剤用組成物を塗布する方法には、特に限定はなく、例えばスクリーン印刷塗布方法またはディスペンサー塗布方法などで行うことができる。また、塗布後は、必要に応じてプレ乾燥した後、張り合わせ、加熱圧縮接着シールする方法で接合するが、その際の加熱硬化条件としては特に制約するものではないが、100乃至200℃で24乃至0.5時間、好ましくは110乃至180℃で24乃至1時間とすることが望ましい。

また、熱圧縮・接着工程を枚葉熱プレスでもって実施する際は、仮接着性を確

保出来る条件、特に制約するものではないが、好ましくは110乃至180℃で10乃至2分程度接合後、圧を開放、取り出し、引き続き同温度下に調整された加熱オープン中で完全硬化養生させるなどの2段または複数の加熱工程や養生工程を経て製造する。

5       ここで、枚葉熱プレスとは、一セット枚づつ接合する仕様の熱プレス機を意味し、真空下に熱を加えることが出来る枚葉熱プレス機器を真空枚葉熱プレス、および大気圧下で熱板を介して強制的に加熱圧縮接着するタイプの剛体枚葉熱プレスとが知られている。いずれの枚葉熱プレス方式であってもよい。

10       また熱圧縮・接着工程を前記枚葉熱プレス等とは別に、多段熱プレスを用いても何ら問題ない。

#### 液晶表示素子

本発明の液晶表示素子とは、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはデ  
15       ィスペンス塗布し、70乃至120℃でプレキュアー後、もう一方の未塗布対象同基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を100乃至200℃で熱圧縮処理し、該対基板を3乃至7 $\mu$ mの範囲で均質な厚みに接合固定させることによって得られ、該セル内に液晶材料を注入し、注入孔を2液型液晶シール剤組成物で封孔して得られる液晶表示素子、または本発明の液晶表示セルシール剤用組  
20       成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、50乃至120℃の温度でプレキュアー後、もう一方の対基板を重ね合わせ、液晶を滴下させて空気を閉じ込めない様に張り合わせ、適宜仮固定後、その対基板を80乃至150℃で熱圧縮処理し、該対基板を3乃至7 $\mu$ mの範囲で均質な厚みに接合固定させた後、呼吸孔を光硬化型液晶  
25       シール剤組成物または2液型液晶シール剤組成物で封孔して得ることを特徴とする液晶表示素子の製造方法によって得られる液晶表示素子である。

光硬化型液晶シール剤組成物としては、特に制約するものではないが、例えば多価アクリレート樹脂と光開始剤とを含有してなる組成物、エポキシ樹脂と紫外線光開始剤とを含有してなる樹脂組成物、オキセタン化合物と紫外線光開始剤とを含有してなる組成物、エポキシ樹脂とオキセタンと光開始剤とを含有してなる樹脂組成物等であって良い。

2液型液晶シール剤組成物としては、特に制約するものではないが、例えばエポキシ樹脂とポリアミド硬化剤からなる2液型液晶シール剤組成物、エポキシ樹脂とポリチオール硬化剤からなる2液型液晶シール剤組成物、エポキシ樹脂とポリアミン硬化剤とからなる2液型液晶シール剤組成物等が例示できる。

液晶材料にも制約はなく、例えばネマチック液晶や強誘電液晶等が好適に使用できる。

本発明で得られた液晶表示素子としては、例えば、エム シャット (M. Schadt) とダブリュ ヘルフリッヒ (W. Helfrich) らが提唱したTN型 (Twisted Nematic) の液晶素子あるいはSTN型 (Super Twisted Nematic) の液晶素子、または、クラーク (N. A. Clark) とラガウェル (S. T. Lagerwall) により提唱された強誘電型液晶素子、また薄膜トランジスター (TFT) を各画素に設けた液晶表示素子等が好ましい例として挙げられる。

## 実施例

以下、代表的な実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。例中の%及び部は、それぞれ質量%、質量部を表す。

また、各例で用いた原材料種 (略記号) は以下の通りである。

## 試験方法

実施例、比較例で液晶表示セルシール剤用組成物及びその硬化体について行う



評価試験の方法を示す。

(貯蔵安定性試験)

- 5 液晶表示セルシール剤用組成物100部をポリエチレン製容器に入れ、密封した後、密封時の20℃B型粘度値を100とし、-10℃/30日経過後の同粘度値の変化率で表す。

○：10%未満の変化率で、貯蔵安定性が良好

△：10乃至50%の変化率で、貯蔵安定性にやや問題あり

×：50%を超える変化があり、貯蔵安定性不良

(塗付作業性試験)

- 10 氷点下以下のポリエチレン製容器に密封保存された液晶表示セルシール剤用組成物を取り出し、2時間かけて室温25℃に戻した。その時点の25℃B型粘度値を100とし、25℃で12時間放置後の粘度変化率で表す。

○：15%未満の変化率で、塗付作業性は良好

△：15乃至50%の変化率で、塗付作業性にやや欠ける

- 15 ×：50%を超える変化があり、塗付作業適性に著しく欠ける

(Bステージ化組成物の80乃至100℃E型粘度特性)

- 20 各例の液晶シール剤組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ10乃至50μに塗布し、各例のBステージ化条件で得られたBステージ化組成物塊0.6部をすばやく採取し、E型粘度計（コーンカップ粘度計）にて、40℃から1℃/2分で等速昇温させて120℃までの（温度）-（0.5rpm回転粘度）の粘度曲線を求めた。その粘度曲線から、90℃粘度を求めた。

×（-）：90℃粘度が5Pa・s未満

○：90℃粘度が5乃至300Pa・s

◎：90℃粘度が301乃至1000Pa・s

- 25 ×（+）：90℃粘度が1000Pa・sを超える

(透湿度特性)

各例の液晶シール剤組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ70乃至120 $\mu$ に塗布し、80℃で30分熱処理後、更に150℃で90分熱硬化させて得られた硬化膜を切り出し、日本工業規格(JIS)の防湿包装材料の透湿度試験方法(カップ法)JIS-Z-0208に準じた透湿度試験を実施し、60℃および80℃  
5 で24時間に透湿した膜厚100 $\mu$ m当たりの水蒸気量(単位; g/m<sup>2</sup>・24 hrs)を求めた。

◎: 60℃透湿度特性が35 g/m<sup>2</sup>・24 hrs未満で、液晶表示セルシール剤用組成物が低透湿性に特に優れる

○: 60℃透湿度特性が35乃至80 g/m<sup>2</sup>・24 hrsで、液晶表示セル  
10 シール剤用組成物が低透湿性に優れる

△: 60℃透湿度特性が81乃至150 g/m<sup>2</sup>・24 hrsで、液晶表示セルシール剤用組成物の低透湿性がかなり低い

×: 60℃透湿度特性が151乃至250 g/m<sup>2</sup>・24 hrsで、液晶表示セルシール用組成物が低透湿性にやや欠ける

15 ××: 60℃透湿度特性が251 g/m<sup>2</sup>・24 hrs以上で、液晶シール剤組成物が低透湿性に欠ける

また、80℃透湿度特性について、

◎: 80℃透湿度特性が100 g/m<sup>2</sup>・24 hrs以下で、液晶表示セルシール剤用組成物が低透湿性に特に優れる

20 ○: 80℃透湿度特性が101乃至150 g/m<sup>2</sup>・24 hrsで、液晶表示セルシール剤用組成物が低透湿性に優れる

△: 80℃透湿度特性が151乃至200 g/m<sup>2</sup>・24 hrsで、液晶表示セルシール剤用組成物の低透湿性がかなり低い

×: 80℃透湿度特性が201乃至350 g/m<sup>2</sup>・24 hrsで、液晶表示  
25 セルシール用組成物が低透湿性にやや欠ける

××: 80℃透湿度特性が351 g/m<sup>2</sup>・24 hrs以上で、液晶シール剤

組成物が低透湿性に欠ける

(硬化体の線膨張係数)

各例の液晶シール剤組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ70乃至120 $\mu$ に塗布し、80℃で30分熱処理後、更に150℃で90分熱硬化させて得られた硬化膜の小片(15mm角)を切り出し、該硬化体を30℃から180℃まで毎分5℃の昇温下にTMA測定した。30℃から80℃の歪み量を50で割って1℃当たりの線膨張係数を求めた。

(硬化体の熱変形温度)

各例の液晶シール剤組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ70乃至120 $\mu$ に塗布し、80℃で30分熱処理後、更に150℃で90分熱硬化させて得られた硬化膜の小片(15mm角)を切り出し、該硬化体を40℃から180℃まで毎分5℃の昇温下にTMA測定した。歪み量変曲点をその硬化体の熱変形温度(T<sub>g</sub>)とした。

(硬化体の吸水率)

各例の液晶シール剤組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ70乃至120 $\mu$ に塗布し、80℃で30分熱処理後、更に150℃で90分熱硬化させて得られた硬化膜を100mm角に切り出し、該硬化体を煮沸水に30分、3時間または5時間浸漬後の重量増加量を求め、その値を元の質量で割った値に100を乗じた値を吸水率とした。すなわち、

吸水率(%) = (煮沸水浸漬後の質量増加量/試験前の質量) × 100  
で示す。

(硬化体の硬度)

各例の液晶シール剤組成物を平滑な離型フィルム上で真空下に80℃で30分熱処理後、その組成物を1cm四方、高さ2mmのアルミ製セルに充填し、更に150℃で90分熱硬化させて得られた硬化体の表面硬度を室温23℃下でショアーD硬度計を用いて測定した。

◎：ショアーD硬度が80以上で、剛性に優れる

○：ショアーD硬度が70以上80未満で、硬化体が剛性に富む

×：ショアーD硬度が70未満で、剛性に欠ける

(硬化体の貯蔵弾性率)

- 5 各例の液晶シール剤組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ70乃至120 $\mu$ に塗布し、80℃で30分熱処理後、更に150℃で90分熱硬化させて得られた硬化膜を100mm角に切り出し、該硬化体をレオメトリックス社製の動的粘弾性試験機にて、周波数1ヘルツ、空気雰囲気下、毎分5℃で等速昇温させて粘弾性曲線を得た後、100乃至150℃領域の貯蔵弾性率を求めた。

10 ○：貯蔵弾性率が $1 \times 10^5$  Pa乃至 $1 \times 10^8$  Pa

×：貯蔵弾性率が $9.9 \times 10^4$  Pa以下

(遊離イオン濃度)

各例の液晶表示セルシール剤用組成物100質量部と同質量の超純水とを室温下に30分攪拌混和させた水溶液のイオン伝導度を測定した。

15 ◎：伝導度が2mS/m以下

○：2.1乃至10mS/m

×：10.1乃至50mS/m

××：51mS/m以上

(接合シール試験)

- 20 各例に示された条件下で接着硬化を行って製造した液晶表示用セルを20倍拡大鏡で拡大して肉眼で観察し、シールラインの乱れの有無、および貫通泡の発生によるシール不良箇所の有無を測定した。

(セルのくさび引き剥がし試験)

各例に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用セルに

25 60℃環境下でくさびを打ち込み、その時の剥離状態で液晶表示セル用シール材組成物の接着力を表す。

◎：基板の破壊である場合で、耐熱接着性に優れる

○：液晶表示セルシール剤用組成物の凝集破壊を一部伴う場合で、耐熱接着性が良好

×：界面剥離を伴う破壊が認められる場合で、耐熱接着力に問題がある

5 (プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験)

各例に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用セルを121℃プレッシャークッカー試験機に2時間さらした後、取り出し、常温下でくさびを打ち込み、その時の剥離状態で液晶表示セル用シール材組成物の接着力を表す。

10 ◎：基板の破壊である場合で、耐熱接着性に優れる

○：液晶表示セルシール剤用組成物の凝集破壊を一部伴う場合で、耐熱接着性が良好

×：界面剥離を伴う破壊が認められる場合で、耐熱接着力に問題がある

(液晶シール剤用組成物の非滲みだし性)

15 各例に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用セルに、液晶封入口から液晶のしきい値電圧が1.38ボルト、液晶の $\Delta\epsilon$ が12.4であるRC4087液晶材料〔チッソ(株)製〕を真空法で封入した後、その封入口をストラクトボンドES-302〔三井化学(株)製〕で封口し、フロント側に偏向板を貼り付け、リヤ側には反射板つき偏向板を取り付けた。その後、  
20 該ユニットに駆動回路等を実装させて液晶パネルを作製した。その液晶パネルのシール剤近傍の液晶表示機能が駆動初期から正常に機能するか否かで非滲み出し性の評価判定を行った。

○：シール際まで液晶表示機能が発揮出来ている場合で、非滲み出し性が確保されている△：シール際の近傍の1mm以内が正常に液晶表示されない場合で、

25 やや非滲み出し性に欠ける

×：シール際の近傍1.1mmを超えて表示機能の異常が見られるで、非滲み

出し性に著しく欠ける

(シール機能耐久性試験)

各例に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用セルに、液晶封入口からRC4087液晶材料〔チッソ(株)製〕を注入し、その封入口をストラクトボンドES-302〔三井化学(株)製〕で封口し、液晶パネルを作製した。その液晶パネルを、65℃/RH95%の雰囲気下に250時間、同500時間、同1,000時間それぞれ放置後に取り出し、フロント側に偏向板を貼り付け、リヤ側には反射板つき偏向板を取り付けた。その後、該ユニットに駆動回路等を実装させて表示機能の変化を観察した。

◎：表示ムラの発生が見られない

○：表示ムラがセル周辺部のシール際からの距離で150μm以内に僅かに見られる

△：表示ムラがセル周辺部のシール際からの距離で151乃至500μm未満の範囲で見られる

×：表示ムラがシール際500μ以上に及び著しく表示機能の低下が発生している場合

(硬化開始温度)

各例の液晶表示セルシール剤用組成物10mgを大気圧下の示差走査熱分析(DSC)にて30℃から220℃まで毎分5℃で等速昇温させて得られた示差熱曲線から、発熱ピーク開始変曲点温度を硬化開始温度として求めた。

(硬化発熱ピーク温度)

各例の液晶表示セルシール剤用組成物10mgを大気圧下の示差走査熱分析(DSC)にて30℃から220℃まで毎分5℃で等速昇温させて得られた示差熱曲線から、最高発熱ピーク変曲点を最大発熱ピーク温度として求めた。

(硬化体の液晶に与える影響)

各例の液晶シール剤組成物を平滑な離型フィルム上に厚さ70乃至120μに

塗布し、80℃で30分熱処理後、更に150℃で90分熱硬化させて得られた硬化膜片0.1質量部を密閉型ガラス容器内に測り採り、さらにRC4087液晶材料〔チッソ（株）製〕1質量部を加えて窒素雰囲気下に密閉し、容器ごと125℃で1時間加熱後に取り出し、内容物を小型セラミック製濾過機を内蔵する注射器にて吸い出して液晶を採取し、比抵抗測定器により、液晶の比抵抗を測定し、液晶のみによる該試験で得られた比抵抗値（元の液晶比抵抗と呼ぶ）に対する変化量で表す。

◎：元の液晶比抵抗に対して50倍未満の変化

○：元の液晶比抵抗に対して50倍乃至250倍の範囲の変化がある場合で、該液晶表示セルシール剤用組成物の硬化体が液晶に与える影響はかなり小さい

×：元の液晶比抵抗に対して251倍以上の変化が認められる場合で、該液晶表示セルシール剤用組成物の硬化体が液晶に与える影響が比較的大きい

#### 使用原材料

##### 1. エポキシ樹脂（1）

単官能性エポキシ樹脂としては、同質量の純水と1時間接触混合させて分離抽出した抽出水のイオン伝導度（以下単に抽出水のイオン伝導度と呼ぶ）で1.5 mS/m（15  $\mu$ S/cm）以下まで精製した2-エチルヘキシルモノグリシジルエーテル（略記号；2EHMG）、抽出水のイオン伝導度で1.2 mS/m（12  $\mu$ S/cm）以下まで精製したt-ブチルフェノールモノグリシジルエーテル（略記号；t-BPMG）を用意した。

2官能性以上の多価エポキシ樹脂としては以下のものを使用した。

2官能性脂肪族エポキシ樹脂としては、抽出水のイオン伝導度で0.2 mS/m（2  $\mu$ S/cm）まで精製した1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル（略記号1,6-HGDE）を、2官能性ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、三井化学（株）製品・商品名「エポミックR-140P」（平均分子量370）、

油化シェル（株）製品・商品名「エピコート1007」（平均分子量4000）、  
三井化学（株）製品・商品名「エポミックR367」（平均分子量2600）を、  
また2官能性ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、大日本インキ（株）製  
品・商品名「エピクロン830-S」（平均分子量約350乃至370）を、2  
5 官能性水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、東都化成（株）製品・商  
品名「エポトートST-1000」（平均分子量400～440）を選定使用し  
た。

3官能性ノボラックエポキシ樹脂としては、東都化成（株）製品・商品名「エポ  
トートYDCN」（GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量約1000）  
10 を、トリフェノールエタン型エポキシ樹脂としては、三井化学（株）製品「エポ  
ミックVG3101」を、3官能性アミノエポキシ樹脂としては、住友化学（株）  
製品「スミカELM-100」を、4官能性アミノエポキシ樹脂としては、東都  
化成（株）製品・商品名「エポトートYH-434」（GPCによるポリスチレ  
ン換算質量平均分子量約460）を使用した。

15 また、変性エポキシ樹脂としては、下記の合成例6で得た樹脂組成物（EPA-  
005と略称）を用いた。

## 2. 硬化剤（2）

フェノールノボラック樹脂としては、三井化学（株）製品・商品名「ミレック  
20 スVR9315」（フェノール核がメチレン結合してなる樹脂）から、特に軟化  
点温度114.9℃、遊離フェノール含有量0.03%以下、塩素原子の含有量  
0.01%以下、抽出水のイオン伝導度が0.5mS/m（5μS/cm）であ  
るものを選定使用した（以下の例中ではこの樹脂を単にFP樹脂と呼ぶ）。

別のフェノールノボラック樹脂としては、群栄化学（株）製ノボラックPSM-  
25 4261を、エステル化フェノールノボラック樹脂としては、下記の合成例1に  
示したように群栄化学（株）製ノボラックPSM-4261のフェノール性水酸



基の 98 モル% をベンゾイルエステル化した樹脂（以下エステル化 PSM-4261 と呼ぶ）を用意した。

また、以下に示すエステル化変性物は、全て合成例 1 に準じたエステル化変性をして得たものである。ただし、高融点物質であるエステル化トリスフェノール単量体は、合成例 2 によって製造した。

フェノールアラルキル樹脂としては、三井化学（株）製品「ザイロック XL C-225 L」（フェノール核が p-キシレン核とメチレン結合を介して結合されて成る樹脂）から、特に GPC によるポリスチレン換算の質量平均分子量が 7150 で、かつ軟化点 84℃、遊離フェノール 0.01% 以下、塩素原子の含有量 0.01% 以下、抽出水のイオン伝導度が 0.3 mS/m (3 μS/cm) であるものを選定使用した（以下の例中では単に XP 樹脂と呼ぶ）。

別のフェノールアラルキル樹脂としては、フェノール核が p-キシレン核とメチレン結合を介して結合されてなり、GPC によるポリスチレン換算の質量平均分子量が約 1750、軟化点 76℃、遊離フェノール 0.01% 以下、塩素原子の含有量 0.01% 以下、抽出水のイオン伝導度が 0.3 mS/m (3 μS/cm) であるもの（以下、単に XLP 樹脂と呼ぶ）を、またそのエステル化フェノールアラルキル樹脂としては、該 XLP 樹脂の活性フェノール性水酸基の 99 モル% をベンゾイルエステル化し、その抽出水のイオン伝導度が 1.1 mS/m (11 μS/cm) の樹脂（以下、単にエステル化アラルキル樹脂と呼ぶ）を用意した。

脂環化合物変性フェノールノボラック樹脂としては、精製フェノールと α, α-ジメチルエーテル-2, 5-ジシクロペンタジエンとから誘導されたポリスチレン換算質量平均分子量が 969 で、かつその抽出水のイオン伝導度が 0.7 mS/m (7 μS/cm) である、いわゆるジシクロペンタジエン変性フェノールノボラック樹脂（以下、単に DCN 樹脂と呼ぶ）、または、フェノールと α, α-ジメチルエーテル-p-シクロヘキサンとから誘導されたポリスチレン換算質量平均分子量が 1084 で、その抽出水のイオン伝導度が 1 mS/m (10 μS

／cm)である、いわゆるシクロヘキサン変性フェノールノボラック樹脂(以下、単にCHN樹脂と呼ぶ)を、またそのエステル化脂環化合物変性フェノールノボラック樹脂としては、該ジシクロペンタジエン変性フェノールノボラック樹脂中の活性フェノール性水酸基の91モル%をベンゾイルエステル化し、その抽出水のイオン伝導度が1mS/m(10 $\mu$ S/cm)であるもの(以下、単にエステル化DCN樹脂と呼ぶ)、または、該シクロヘキサン変性フェノールノボラック樹脂中の活性フェノール性水酸基の100モル%をベンゾイルエステル化し、その抽出水のイオン伝導度が0.6mS/m(6 $\mu$ S/cm)であるもの(以下、単にエステル化CHN樹脂と呼ぶ)を用意した。

多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂としては、鹿島石油(株)製品のFPI-5136(軟化点75℃、数平均分子量640、遊離フェノール含有量0.1%以下、抽出水のイオン伝導度が0.8mS/m(8 $\mu$ S/cm))を、またそのエステル化多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂としては、FPI-5136の活性フェノール性水酸基の95モル%をベンゾイルエステル化し、その抽出水のイオン伝導度が0.6mS/m(6 $\mu$ S/cm)であるもの(以下、単にエステル化FPI樹脂と呼ぶ)、ナフトールノボラック樹脂としては、 $\beta$ -ナフトールとホルムアルデヒドから誘導されたポリスチレン換算質量平均分子量が878で、その抽出水のイオン伝導度が0.3mS/m(3 $\mu$ S/cm)の樹脂(以下、単にNN樹脂と呼ぶ)を、そのエステル化ナフトールノボラック樹脂としては、NN樹脂のフェノール性水酸基の50モル%をベンゾイルエステル化したエステル化NN樹脂をそれぞれ用意した。

ナフトールアラルキル樹脂としては、 $\beta$ -ナフトールと $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルエーテル-p-キシリレンとから誘導されたポリスチレン換算質量平均分子量が555で、その抽出水のイオン伝導度が0.7mS/m(7 $\mu$ S/cm)の樹脂(以下では単にNA樹脂と呼ぶ)を、そのエステル化ナフトールアラルキル樹脂としては、該NA樹脂のフェノール性水酸基の50モル%をベンゾイルエステル化し

たエステル化NA樹脂をそれぞれ用意した。

脂環化合物変性ナフトールノボラック樹脂としては、 $\beta$ -ナフトールと $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルエーテル-2, 5-ジシクロペンタジエンとから誘導されたポリスチレン換算質量平均分子量が1240で、その抽出水のイオン伝導度が0.7 mS/m (7  $\mu$ S/cm) の樹脂（以下、単にDC-NN樹脂と呼ぶ）を、そのエステル化物として、DC-NN樹脂のフェノール性水酸基の50モル%をベンゾイルエステル化したエステル化DC-NN樹脂を用意した。

多価フェノール単量体としては、抽出水のイオン伝導度が0.3 mS/m (3  $\mu$ S/cm) まで精製した4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]（以下、単にトリスP化合物と呼ぶ）を用意し、微粉碎機により最大粒子径が4  $\mu$ m以下（632.8 nm波長のレーザー照射式粒子径分布測定法により求めた重量加積曲線の99.9%最大粒子径で4  $\mu$ m以下）のものをを用いた。

また、エステル化多価フェノール単量体としては、合成例2に従って、前記トリスP化合物の活性フェノール性水酸基の99.3モル%をベンゾイルエステル化し、その抽出水のイオン伝導度が0.6 mS/m (6  $\mu$ S/cm) であるものを用意し、以下単にエステル化トリスP化合物と言う。

別の多環芳香族化合物変性フェノールノボラック樹脂としては、鹿島石油（株）製品・商品名「PPF樹脂；FPI-5127」（フェノール核と接触分解プラントからの軽質留分に由来する3乃至4環多環芳香族炭化水素核とがメチレン結合でランダムに結合した樹脂）から、遊離フェノール含有量0.01%以下、軟化点80℃、GPCのポリスチレン換算の数平均分子量で約650、抽出水のイオン伝導度が2 mS/m (20  $\mu$ S/cm) 以下のものを選定使用した。

ポリビニルフェノールとしては、丸善石油化学（株）社製品・商品名「マルカリナーM（S-2）」から、抽出水のイオン伝導度が2 mS/m (20  $\mu$ S/cm) 以下のものを、ポリビニルフェノール共重合体としては、丸善石油化学（株）

製品・商品名「マルカリンカーCBA」（pビニルフェノールとブチルアクリレートとのランダム共重合体であり、GPCによる質量平均分子量が1万）から、抽出水のイオン伝導度が $2\text{ mS/m}$ （ $20\text{ }\mu\text{S/cm}$ ）以下のものを、ポリイソプロペニルフェノールとしては、p-イソプロペニルフェノールのホモポリマー  
5 でGPCによる重量平均分子量で3350で、抽出水のイオン伝導度が $2\text{ mS/m}$ （ $20\text{ }\mu\text{S/cm}$ ）以下のもの（以下、単にOP樹脂と呼ぶ）を用意した。またポリイソプロペニルフェノール共重合体としては、三井化学（株）製品・商品名「ミレックスSP」（p-イソプロペニルフェノールとスチレンとのランダム共重合体であり、GPCによるポリスチレン換算質量平均分子量が約4000）  
10 から、抽出水のイオン伝導度が $2\text{ mS/m}$ （ $20\text{ }\mu\text{S/cm}$ ）以下のものをそれぞれ選定用意した。

また、ジヒドラジド化合物としてはアジピン酸ジヒドラジド（略記号ADH）を選定した。

イミダゾール-エポキシ樹脂アダクト型潜在性エポキシ硬化剤としては、三井  
15 化学（株）製品「CatZ-15」、または味の素製品「アミキュアーPN23」を選定使用した。

## 合成例1

### エステル化ノボラック樹脂の製造

20 温度計、攪拌器、滴下ロートおよび還流冷却器を備えたガラス製容器に、フェノールノボラック樹脂（商品名：PSM-4216、水酸基当量 $107\text{ g/eq}$ ：群栄化学（株）製） $107\text{ g}$ を装入し、内温を $125^\circ\text{C}$ まで昇温した。内温を同温度に保ち、攪拌を行いながら塩化ベンゾイル $140.6\text{ g}$ を2時間で滴下した。その後、 $125^\circ\text{C}$ に保ちながら2時間反応を行った後、更に $140^\circ\text{C}$ まで昇温し  
25 た。 $140$ 乃至 $150^\circ\text{C}$ において2時間熟成したのち、発生塩酸ガスを最高 $150^\circ\text{C}/10\text{ mmHg}$ の条件で減圧留去した。

ここで得られた樹脂を、トルエン1000gに溶解し、廃水が中性になるまで60乃至70℃において湯洗を行った後、トルエンを最高150℃/5mmHgの条件で留去して水酸基の98モル%がベンゾイル化された、いわゆるエステル化フェノールノボラック樹脂（エステル化PSM-4216）210gを得た。

## 5 合成例2

### エステル化トリスフェノール化合物の製造

温度計、攪拌器、滴下ロートおよび還流冷却器を備えたガラス製容器に、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]143部とアセトフェノン100部とを装入し、内温を125℃まで昇温した。内温を同温度に保ち、攪拌を行いながら塩化ベンゾイル126.5gを2時間で滴下した。その後、125℃に保ちながら2時間反応を行った後、更に140℃まで昇温した。140乃至150℃において2時間熟成したのち、発生塩酸ガスを最高150℃/10mmHgの条件で減圧留去した。

ここで得られた化合物を、トルエン1000gに滴下させて析出させ、得られた結晶成分を再度5%水-アセトン混和液に溶解、トルエン溶剤にて析出を5回繰り返して、含水アセトン廃水が中性になるまで再結晶化を行った後、該結晶を最高150℃/5mmHgの条件で乾燥して、水酸基の99.3モル%がベンゾイル化された、いわゆるエステル化トリスフェノール単量体（エステル化トリスフェノール化合物）110gを得た。

20

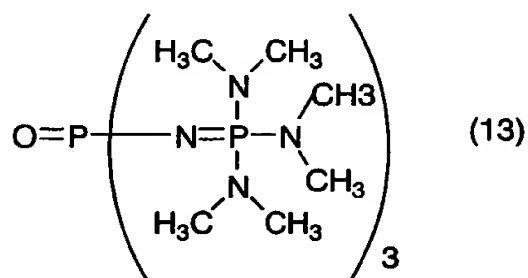
### 3. 硬化促進剤 (3)

純度99.7%からなる3-パークロロフェニル-1, 1-ジメチル尿素（以下、促進剤Uと略称する）、2, 4-[ビス(1, 1-ジメチル尿素)]トルエンとして、サンアプロ社製品Ucat-3502T（以下、単に3502Tと略称する）、3, 5-ジ(1, 1-ジメチルウレア)-5-メチル-2-シクロヘキセン-1-オンとして、サンアプロ社製品Ucat-3503N（以下、単に

25

3503Nと略称する)、2-エチル-4-メチルイミダゾールとして、四国化成(株)製品である2E4MZならびにトリフェニルフォスフィン(試薬)を用意し、それを微粉碎機で最大粒子径が4 $\mu$ m以下(632.8nm波長のレーザー照射式粒子径分布測定法により求めた重量加積曲線の99.9%最大粒子径で4 $\mu$ m以下)としたものをそれぞれ用いた。

また、Journal of general chemistry of the USSR, 55, p1453(1985)に記載の製造方法により下記一般式(13)で表される硬化促進剤(以下、単にPZOと呼ぶ)を使用した。



#### 4. 無機質充填剤(5)

球状シリカとして、龍森社製・商品名「アドマファインSO-E1」の $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン6質量%乾式処理フィラー(以下、単にSO-E1-6と呼ぶ)を、球状アルミナとして、龍森社製・商品名「アドマファインSO-A800」の $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5質量%乾式処理フィラー(以下単にSO-A805と呼ぶ)を、また無定型シリカとして、日本アエロジル工業(株)製品・商品名「アエロジル#200」(電子顕微鏡観察法で求めた一次平均粒子サイズ0.08 $\mu$ m)、同じく信越化学(株)製品・商品名「MU-120」(電子顕微鏡観察法で求めた一次一次平均粒子サイズ0.07 $\mu$ m)を、無定型アルミナとして、昭和電工(株)製品・商品名「UA-5105」(以下、単に無定型アルミナ1と呼ぶ)を、酸化チタンとして、

石原産業（株）製品・商品名「CR-EL」（632.8nm波長のレーザー照射式粒子径分布測定法により求めた重量加積曲線の50%粒子径を一次平均粒子サイズとする平均サイズで1 $\mu$ m）をそれぞれ使用した。

またグラフト化変性アルミナとして以下のものを使用した。

- 5      グラフト化変性アルミナとしては、632.8nm波長のレーザー照射式粒度分布測定法によって得た重量加積曲線から求めた50%平均粒子径が0.1 $\mu$ m、かつ99.5%粒子径が2 $\mu$ mの無定型 $\gamma$ -アルミナを用意し、その無定型 $\gamma$ -アルミナ1kgに対し、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学（株）製品・商品名KBM403）30.3gの割合で、100℃雰囲気下に  
10      噴霧処理し、更に80℃で48時間熟成させたものを使用した（以下、単にグラフト化変性アルミナと呼ぶ）。

- なお、グラフト化変性アルミナ10部をトルエン溶剤100部で5回洗浄した後の乾燥試料においても、その乾燥試料をルツボ中で焼くと有機分として1.7%の加熱減量があったことから、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメチキシシランとして、およそ2.4%がグラフト化していることが判明した。  
15

#### 5. カップリング剤（6）

- $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（以下、単にエポキシシランと呼ぶ）、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン（以下、単にアミノシランと呼ぶ）、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン（以下、単にイソシアナートシランと呼ぶ）を選定使用した。  
20

6. ゴム状ポリマー微粒子（4）は以下に示す合成例3乃至合成例4をそれぞれ経て調整した組成物を用いた。

#### 25      合成例3

ゴム状ポリマー微粒子（微架橋型アクリルゴム微粒子；S1と略称）含有エポキ

### シ樹脂組成物 (a) の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた2000mlの四つ口フラスコ中に、2官能性エポキシ樹脂としてビスフェノールF型エポキシ樹脂（エピクロン830S・大日本インキ化学工業（株）製）600g、アクリル酸12g、ジメチルエタノールアミン1g、トルエン50gを加え、空気を導入しながら110℃で5時間反応させ二重結合を導入した。次に、ブチルアクリレート350g、グリシジルメタクリレート20g、ジビニルベンゼン1g、アゾビスジメチルバレロニトリル1g及びアゾビスイソブチロニトリル2gを加え、反応系内に窒素を導入しながら70℃で3時間反応させ、更に90℃で1時間反応させた。次いで、110℃の減圧下で脱トルエンを行い、該組成物を光硬化触媒の存在下に低温で速硬化させて、その硬化物の破断面モルフォロジーを電子顕微鏡で観察して分散ゴム粒子径を測定する方法で得た最小粒子径が0.02μm、最大粒子径が1μmからなる微架橋型アクリルゴム微粒子（S1）が均一に分散したエポキシ樹脂組成物（a）を得た。

なお、モノマー仕込量と残存モノマーとから算出される微架橋型アクリルゴム微粒子（S1）含有量は37.9重量%と判明した。

また、エポキシ樹脂組成物（a）をTBAにかけて求めた微架橋型アクリルゴム微粒子（S1）の軟化点温度は $-42^{\circ}\text{C}$ であった。

### 合成例 4

シリコン系のゴム状ポリマー微粒子（架橋型シリコンゴム微粒子；S2）含有エポキシ樹脂組成物（b）の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた2000mlの四つ口フラスコを用意し、2官能性エポキシ樹脂としてビスフェノールF型エポキシ樹脂（エピクロン830S・大日本インキ化学工業（株）製）600g、アクリル酸12g、ジメチルエタノールアミン1g、トルエン50gを加え、空気を導入しながら110℃で5時間反応させ二重結合を導入した。次に、ヒドロキシアクリレート5



g、ブチルアクリレート10 g、アゾビスイソブチロニトリル1 gを加え、70℃で3時間反応させ、更に90℃で1時間反応させた。次いで、110℃の減圧下で脱トルエンを行った。次に、分子中にメトキシ基を有するシリコン中間体70 g、ジブチルスズジラウレート0.3 gを加え、150℃で1時間反応を行い、生成メタノールを除去するため更に1時間反応を続行した。このグラフト体に常温硬化型2液タイプのシリコンゴムを1/1で混合したものを300 g加え、2時間反応させて、微架橋型シリコンゴム微粒子(S2)が均一に分散したエポキシ樹脂組成物(b)を得た。

該組成物(b)は、光硬化触媒の存在下に低温で速硬化させ、その硬化物の断面モルフォロジーを電子顕微鏡で観察して分散ゴム粒子径を測定する方法で得た平均粒子径値が1.5 μmの微架橋型シリコンゴム微粒子(S2)が均一に分散したエポキシ樹脂組成物(b)である。

また、仕込量から算出される微架橋型シリコンゴム微粒子(S2)含有量は30.0%である。さらに、エポキシ樹脂組成物(b)をTBAにかけて求めた微架橋型シリコンゴム微粒子(S2)の軟化点温度は-65℃であった。

7. 高軟化点ポリマー微粒子(8)は以下に示す合成例5で調整した組成物を用いた。

#### 合成例5

#### 20 高軟化点アクリルポリマー微粒子(P1)の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、還流冷却管を備えた2000mlの四つ口フラスコにイオン交換水420.5 g、イタコン酸10 g、界面活性剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムである(株)花王製品の「ベレックスSS-L」2.6 gを加え、窒素を導入しながら70℃まで昇温させた。同温度に達した段階で、過硫酸カリウム1.2 gをイオン交換水10 gに溶解させた開始剤水溶液11.2 gを加え、さらにn-ブチルアクリレート5 g、メチル

メタクリレート 5 g とヒドロキシエチルメタクリレート 0.5 g からなる混合液を一括添加し、70℃で20分間シード重合を行った。その後、同温度雰囲気下に、メチルメタクリレート 339 g、グリシジルメタクリレート 20 g、n-ブチルアクリレート 40 g、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート 2 g との混合モノマー液を、イオン交換水 160 g に前記の「ペレックスSS-L」1.8 g 含有する水溶液で、機械的に乳化させた乳化液を約4時間かけて連続滴下した。滴下終了後、更に同温度下に1時間残モノマー重合を完結させて、固形分 39.9 重量%のエマルジョン溶液 (Em-1) を得た。引き続き、該 (Em-1) 溶液を純水を用いた限外口過装置に48時間かけて水溶性成分を除去精製した。その限外口過処理後の Em-1 エマルジョン溶液 1,000 g を噴霧乾燥器にかけて、0.1%以下の水分含有量からなる高軟化点アクリルポリマー微粒子 (P1) 粉末を 388 g 得た。

なお、Em-1 を電子顕微鏡にかけて分散粒子の一次平均粒子サイズを求めた結果、170 nm (0.17  $\mu$ m) であった。

高軟化点アクリルポリマー微粒子 (P1) の微架橋度指数は、全モノマー中に占める架橋性モノマーの含有比率で表して 0.5 質量%の微架橋度を持つものである。また、その熱溶融フィルムを用いた TBA 情報からは、高軟化点アクリルポリマー微粒子 (P1) の軟化点温度は 80℃ であった。

#### 合成例 6

エポトート YDCN42 部とエピクロン 830S の 133 部と、溶剤としてトルエン 250 部とを事前に 500 ml 容積の反応フラスコに仕込み、攪拌下に、アミン価が 1500 の両末端一級アミノ基を持つポリジメチルシロキサン (信越シリコン社製品; X-22-161B) 100 部を加え、120℃で2時間反応させた後、同温度下で減圧脱溶剤処理して変性エポキシ樹脂 275 部を得た。この変性エポキシ樹脂組成物を EPA-005 と呼ぶ。

8. ゴム状ポリマー微粒子(4)をコア相、高軟化点ポリマー微粒子(8)をシェル相とする複合粒子

5 ゴム状ポリマー微粒子(4)をコア相、高軟化点ポリマー微粒子(8)をシェル相とするコア-シェルの質量比で1:1からなる複合粒子として知られるゼオン化成株式会社製品「ゼオンF351」(平均粒子径0.3 $\mu$ m)を入手し、その50%水溶液を純水による限外膜過器に48時間かけて脱イオン化した後、噴霧乾燥器で粉体化させたものを用いた。以下、単に「高軟化点ポリマー微粒子P2」と呼ぶ。

## 10 実施例1

固形エポキシ樹脂であるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「エポトートY DCN」4.1部をメチルカルビトール5部に溶解したエポキシ樹脂組成物9.1部と平均粒子径が0.05 $\mu$ mの微架橋型アクリルゴム微粒子(S1)が均一に分散したエポキシ樹脂組成物(a)26.8部、硬化剤としてエステル化PSM4261(ベンゾイル化ノボラック樹脂)13.3部とXLP樹脂(フェノールアラルキル樹脂であるミレックスXL-2L)11.3部をメチルカルビトール13.7部に事前に溶解した硬化剤溶液28.3部、硬化促進剤としてPZO1.5部、無定形シリカ「MU-120」2.1部、球状シリカ「SO-E1-6」20.6部、カップリング剤としてKBM403の1.6部とを一括混合し、  
20 ダルトンミキサーで予備混練し、次に3本ロールで固体原料が5 $\mu$ m以下になるまで混練した混練物を真空脱泡処理して、液晶表示セルシール剤用組成物(E1)を得た。

液晶表示セルシール剤用組成物(E1)は、エポキシ樹脂の含有量として20.7%、ゴム状ポリマー微粒子含有量10.2%、無機質充填剤含有量22.7%、  
25 溶剤含有量18.7%、カップリング剤含有量1.6%、硬化剤含有量24.6%、硬化促進剤含有量1.5%とからなる。

液晶表示セルシール剤用組成物（E 1）に関するシール剤物性を表 2 に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物（E 1）100 部に、太さ 5  $\mu$ m のガラス短繊維のギャップコントロール剤 5 部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された液晶セル用ガラス基板（以下、単に ITO 基板と呼ぶ）に、1 基板当たり、上下左右各 1 の合計 4 セル（セルサイズが 1 インチ）からなるパターンをスクリーン印刷し、幅約 0.5 mm、シール剤の塗布厚みが約 20 乃至 22  $\mu$ m からなる ITO 基板を得た。その後、90℃熱風乾燥器で 15 分処理後、対になるべき別の ITO 基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧 0.03 MPa/cm<sup>2</sup>、180℃/4 分で剛体枚葉プレス加熱により仮接着をした後、引き続き 150℃に加熱したオープン中に 90 分投入して、本硬化接着させる接合シール試験を 10 回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは、1 サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験、シール機能耐久性試験を行い、結果を表 2 に示した。

## 実施例 2

表 1 に示した処方に従って、実施例 1 と同様にして液晶表示セルシール剤用組成物（E 2）を得た。

液晶表示セルシール剤用組成物（E 2）はエポキシ樹脂の含有量として 26.2%、ゴム状ポリマー微粒子含有量 6.5%、無機質充填剤含有量 16.5%、溶剤含有量 19.7%、カップリング剤含有量 1.2%、硬化剤含有量 28.4%、硬化促進剤含有量 1.5% とからなる。

液晶表示セルシール剤用組成物（E 2）に関するシール剤物性を表 2 に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物（E 2）100 部に、太さ 5  $\mu$ m のガラス短繊維のギャップコントロール剤 5 部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず I

- ITO基板に、1基板当たり、上下左右各1の合計4セル（セルサイズが1インチ）からなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、シール剤の塗布厚みが約20乃至22 $\mu$ mからなるITO基板を得た。その後、80℃熱風乾燥器で30分処理後、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.03MPa/cm<sup>2</sup>、180℃/4分で剛体枚葉プレス加熱により仮接着をした後、引き続き150℃に加熱したオープン中に90分投入して、本硬化接着させる接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは、1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。
- 次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験、シール機能耐久性試験を行い、結果を表2に示した。

### 実施例3

- 表1に示した処方に従って、実施例1同様にして本発明の液晶表示セルシール剤用組成物（E3）を得た。

液晶表示セルシール剤用組成物（E3）はエポキシ樹脂の含有量として20.18%、ゴム状ポリマー微粒子含有量6.82%、無機質充填剤含有量22%、溶剤含有量15%、カップリング剤含有量1%、硬化剤含有量33.5%、硬化促進剤含有量1.5%とからなる。

- 液晶表示セルシール剤用組成物（E3）に関するシール剤物性を表2に示した。

- 液晶表示セルシール剤用組成物（E3）100部に6 $\mu$ mのガラス短繊維のギャップコントロール剤2部を加え、十分混合して得た組成物を、まずITO基板に、1基板当たり、上下左右各1の合計4セル（セルサイズが1インチ）からなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、シール剤の塗布厚みが約20乃至22 $\mu$ mからなるITO基板を得た。その後、95℃熱風乾燥器で15分熱処理後、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.0

5 MPa/cm<sup>2</sup>, 170℃/5分で剛体熱プレス加熱方式により仮接着した後、更に150℃加熱オープン中で80分本硬化する接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験、シール機能耐久性試験を行い、結果を表2に示した。

#### 実施例4

表1に示した処方に従って、実施例1と同様にして本発明の液晶表示セルシール剤用組成物(E4)を得た。

液晶表示セルシール剤用組成物(E4)はエポキシ樹脂の含有量として21.3%、ゴム状ポリマー微粒子含有量10.4%、無機質充填剤含有量23.3%、溶剤含有量17.4%、カップリング剤含有量1.7%、硬化剤含有量24.3%、硬化促進剤含有量1.6%とからなる。

液晶表示セルシール剤用組成物(E4)に関するシール剤物性を表2に示した。液晶表示セルシール剤用組成物(E4)100部に対し、太さ5μmのガラス短繊維のギャップコントロール剤2部を配合し、十分混合して得た組成物を、まずITO基板に、1基板当たり、上下左右各1の合計4セル(セルサイズが1インチ)からなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、シール剤の塗布厚みが約22乃至24μmからなるITO基板を得た。その後、90℃熱風乾燥器で15分処理後、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.03MPa/cm<sup>2</sup>、180℃/4分で剛体枚葉プレス加熱により仮接着した後、引き続き150℃加熱オープン中に90分投入して本硬化接着する接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板

がすべてのロットで製造可能であった。

次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験、シール機能耐久性試験を行い、結果を表2に示した。

5 表1

シール剤 組 成	主銘柄名	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
	液晶表示セル用シール剤組成物 番号	E1	E2	E3	E4
	エポキシ樹脂				
	t-BPMG			3	
	エポキシEP830S			3	
	エポキシYDCN	4.1	15.5	3	4.2
	ゴム分散エポキシ樹脂				
	(a)	26.8	17.2	18	27.5
	硬化剤				
	エステル化PSM4261	13.3	28.4		24.3
	XLP(ミレックスXL-2L)	11.3			
	エステル化XLP			33.5	
	硬化促進剤				
	PZO	1.5	1.5	1.5	1.6
	シランカップリング剤				
	KBM403	1.6	1.2	1	1.7
	充填剤				
	SO-E1-6	20.6	15		21.2
	MU120	2.1	1.5	2	2.1
	CR-125-30			20	
	溶剤				
	メチルカルビトール		19.7		
	PGDA	18.7		15	17.4
合計		100.0	100.0	100.0	100.0

表 2

実施例番号	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
枚葉熱プレス適正	適す	適す	適す	適す
貯蔵安定性	○	○	○	○
塗布作業性	○	○	○	○
Bステージ適正	○	○	○	○
遊離イオン	◎	◎	◎	◎
硬化体硬度	○	○	○	○
熱時貯蔵弾性率	○	○	○	○
透湿性60℃/80℃	◎/◎	◎/◎	◎/◎	◎/○
吸水率30分	0.38	0.41	0.38	0.58
吸水率3時間	0.35	0.4	0.35	0.56
吸水率5時間	0.34	0.39	0.35	0.55
Tg	110	118	102	115
硬化開始温度	59	57	54	57
発熱トップ温度	149	151	147	151
線膨張係数	48PPM	53PPM	41PPM	52PPM
接合シール試験結果				
シールラインの乱れの有無	なし	なし	なし	なし
貫通泡/シール不良の有無	なし	なし	なし	なし
セルのクサビ開き試験	○	◎	◎	◎
液晶とのインタラクション	◎	◎	○	◎
非染み出し性試験結果	◎	◎	◎	◎
シール耐久性				
250Hrs	◎	◎	◎	◎
500Hrs	◎	◎	◎	◎
1000Hrs	◎	◎	◎	◎

## 実施例 5

固形エポキシ樹脂であるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「エポトートY DCN」20部とビスフェノールA型エポキシ樹脂「エポミックR367」2部をメチルカルビトール9部に溶解したエポキシ樹脂組成物31部と平均粒子径が0.05 $\mu$ mの微架橋型アクリルゴム微粒子(S1)が均一に分散したエポキシ樹脂組成物(a)15.5部、硬化剤としてXP樹脂(フェノールアラルキル樹脂)25部をメチルカルビトール10部に事前に溶解した硬化剤溶液35部、硬



化促進剤として促進剤U 1部、無定形シリカ「MU-120」2部、無定型アルミナ「UA-5105」14.6部、シランカップリング剤としてアミノシラン0.9部とを一括混合し、さらにダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5  $\mu$ m以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して表3記載の液晶表示セルシール剤用組成物(E5)を得た。

液晶表示セルシール剤用組成物(E5)は、一分子中に質量平均で3.5個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなり、その含有量31.73%と、ゴム状ポリマー微粒子含有量5.87%、無機質充填剤含有量16.6%、溶剤含有量19%、シランカップリング剤含有量0.9%、硬化剤含有量25%、硬化促進剤含有量1%とからなる。

液晶表示セルシール剤用組成物(E5)に関わるシール剤物性は表4に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物(E5)100部に対し、太さ5  $\mu$ mのガラス短繊維のギャップコントロール剤5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まずITO基板に、1基板当たり、上下左右各1の合計4セル(セルサイズが1インチ)からなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、シール剤の塗布厚みが約20乃至22  $\mu$ mからなるITO基板を得た。その後、80℃熱風乾燥器で30分処理後、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.03MPa/cm<sup>2</sup>、180℃/4分で剛体枚葉プレス加熱により仮接着した後、引き続き150℃加熱オープン中に90分投入して本硬化接着する接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験、121℃/2時間プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験、更に、得られたセルの液晶表示機能の観察を行い、結果を併せて表4に示した。また、得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果も表4に示した。

## 実施例 6

表 3 に示した処方に従って、実施例 5 と同様にして本発明の液晶表示セルシール剤用組成物 (E 6) を得た。

- 5        液晶表示セルシール剤用組成物 (E 6) は、一分子中に質量平均で 3 個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなり、その含有量 29.2% と、ゴム状ポリマー微粒子含有量 3.8%、高軟化点ポリマー微粒子含有量 9.5%、無機質充填剤含有量 16%、溶剤含有量 22%、シランカップリング剤含有量 1.5%、硬化剤含有量 16%、硬化促進剤含有量 2% とからなる。なお、E 型粘度計による
- 10        25℃初期粘度は 65 Pa・s であった。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 6) に関わるシール剤物性を表 4 に示した。

- 液晶表示セルシール剤用組成物 (E 6) 100 部に対し、太さ 5  $\mu$ m のガラス短繊維のギャップコントロール剤 5 部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず ITO 基板に、1 基板当たり、上下左右各 1 の合計 4 セル (セルサイズが 1
- 15        インチ) からなるパターンをスクリーン印刷し、幅約 0.5 mm、シール剤の塗布厚みが約 20 乃至 22  $\mu$ m からなる ITO 基板を得た。その後、90℃熱風乾燥器で 15 分処理後、対になるべき別の ITO 基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧 0.03 MPa/cm<sup>2</sup>、180℃/4 分で剛体枚葉プレス加熱により仮接着した後、引き続き 150℃加熱オープン中に 90 分投入して本硬化接着する接
- 20        合シール試験を 10 回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは 1 サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

- 次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験、121℃/2 時間プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験、更に、得られ
- 25        たセルの液晶表示機能の観察を行い、結果を併せて表 4 に示した。また、得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果も表 4 に示した。

## 実施例 7

実施例 6 に於いて、高軟化点アクリルポリマー微粒子 (P 1) に替えて高軟化点ポリマー微粒子 (P 2) を同部とした以外は、実施例 6 と同様にして表 3 記載  
5 の液晶表示セルシール剤用組成物 (E 7) を得た。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 7) は、一分子中に重量平均で 3 個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなり、その含有量 29.2% と、ゴム状ポリマー微粒子含有量 8.55%、高軟化点ポリマー微粒子含有量 4.75%、無機質充填剤含有量 16%、溶剤含有量 22%、シランカップリング剤含有量 1.5%、  
10 硬化剤含有量 16%、硬化促進剤含有量 2% とからなる。なお、E 型粘度計による 25℃ 初期粘度は 68 Pa・s であった。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 7) に関わるシール剤物性を表 4 に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 7) 100 部に対し、粒子径 5  $\mu$ m の球状シリカのギャップコントロール剤 3 部を配合し、十分混合して得た組成物を、ま  
15 ず ITO 基板に、1 基板当たり、上下左右各 1 の合計 4 セル (セルサイズが 1 インチ) からなるパターンをスクリーン印刷し、幅約 0.5 mm、シール剤の塗布厚みが約 20 乃至 22  $\mu$ m からなる ITO 基板を得た。その後、80℃ 熱風乾燥器で 15 分処理後、対になるべき別の ITO 基板を乗せ、位置合わせ後に、-980  
20 ヘクトパスカル、150℃/10 分で真空枚葉プレス加熱方式により仮接着をし、更に 150℃ 加熱オープン中で 80 分放置して本硬化接着する接合シール試験を 10 回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良は 1 サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験、121℃/2  
25 時間プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験を行い、さらに得られたセルのシール貫通不良箇所の有無やシールラインの直線性を拡大鏡で観

察し、それらの結果を表4に示した。また、得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果も表4に示した。

#### 実施例8

5 表3に示した処方に従って、実施例5と同様にして本発明の液晶表示セルシール剤用組成物(E8)を得た。

液晶表示セルシール剤用組成物(E8)はエポキシ樹脂含有量として35%、無機質充填剤含有量16.6%、溶剤含有量19%、シランカップリング剤含有量0.9%、硬化剤含有量27.5%、硬化促進剤含有量1%とからなる。なお、  
10 E型粘度計による25℃初期粘度は39Pa・sであった。

液晶表示セルシール剤用組成物(E8)に関わるシール剤物性を表4に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物(E8)100部に対し、粒子径5μmの球状シリカのギャップコントロール剤3部を配合し、十分混合して得た組成物を、まずITO基板に、1基板当たり、上下左右各1の合計4セル(セルサイズが1インチ)からなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、シール剤の塗布  
15 厚みが約20乃至22μmからなるITO基板を得た。その後、95℃熱風乾燥器で25分処理後、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.03MPa/cm<sup>2</sup>、165℃/5分で剛体枚葉プレス加熱により仮接着した後、更に150℃加熱オープン中で90分放置して本硬化接着する接合シール  
20 ル試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良は1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験、121℃/2時間プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験を行い、さらに  
25 得られたセルのシール貫通不良箇所の有無やシールラインの直線性を拡大鏡で観察し、それらの結果を表4に示した。また、得られたセルを用いて行ったシール

機能耐久性試験の結果も表 4 に示した。

表 3

構成原料	実施例番号	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
	液晶表示セル用シール剤組成物 番号	E5	E6	E7	E8
構成原料	エポキシ樹脂原料				
	エポト-YDCN	20	12	12	20
	エポミックR-367	2			2
	エポコート1007		11	11	
	エポクロン830S				13
	ゴム分散エポキシ樹脂組成物				
	(a)	15.5	10	10	
	硬化剤				
	XP(ザイロックXLC225)	25	16	16	
	ミレックス4L				27.5
	硬化促進剤				
	促進剤U	1	2	2	1
	シランカップリング剤				
	アミノシラン	0.9			
	Y9030		1.5	1.5	
	KBM403				0.9
	充填剤成分				
	#200		1	1	
	MU120	2			2
	UA-5105アルミナ	14.6			14.6
	グラフト化変性アルミナ		15	15	
	溶剤				
	メチルカルビトール	19			19
	PGDA		22	22	
	高軟化点ポリマー微粒子原料				
	P1		9.5		
	P2			9.5	
合計		100.0	100.0	100.0	100.0

表 4

実施例番号	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
枚葉熱プレス適正	適す	適す	適す	適す
貯蔵安定性	○	○	○	○
塗布作業性	○	○	○	○
Bステージ適正	○	○	○	○
遊離イオン	◎	◎	◎	◎
硬化体硬度	◎	○	○	◎
熱時貯蔵弾性率	○	○	○	○
透湿性60°C/80°C	○/○	○/○	○/○	○/△
吸水率30分	1.5	1.6	1.2	1.7
吸水率3時間	1.4	1.6	1.1	1.6
吸水率5時間	1.3	1.5	1	1.5
Tg	127	107	111	115
硬化開始温度	101	97	96	102
発熱トップ温度	161	158	157	159
線膨張係数	47PPM	49PPM	48PPM	47PPM
接合シール試験結果 シールラインの乱れの有無 貫通泡／シール不良の有無	なし なし	なし なし	なし なし	なし なし
セルのクサビ開き試験	◎	◎	◎	×
プレッシャーッカー試験後の セルのクサビ開き試験結果	○	◎	◎	×
液晶とのインタラクション	◎	◎	◎	◎
非染み出し性試験結果	○	○	○	○
シール耐久性				
250Hrs	◎	◎	◎	◎
500Hrs	◎	◎	◎	○
1000Hrs	◎	◎	◎	△

## 実施例 9

表 5 に示した処方に従って、実施例 5 と同様にして本発明の液晶表示セルシール剤用組成物 (E 9) を得た。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 9) は、一分子中に重量平均 2.5 個の

エポキシ基を有するエポキシ樹脂からなり、その含有量37%と、ゴム状ポリマー微粒子含有量3.9%、無機質充填剤含有量10.8%、高軟化点ポリマー微粒子含有量3.5%、シランカップリング剤含有量2%、硬化剤含有量16.6%、硬化促進剤含有量2.2%、溶剤含有量23%、ワックス含有量1%とからなる。なお、E型粘度計による25℃初期粘度は64 Pa・sであった。

液晶表示セルシール剤用組成物(E9)に関わるシール剤物性を表6に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物(E9)100部に対し、粒子計5 $\mu$ mの球状シリカのギャップコントロール剤3部を配合し、十分混合して得た組成物を、まずITO基板に、1基板当たり、上下左右各1の合計4セル(セルサイズが1インチ)からなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、シール剤の塗布厚みが約20乃至22 $\mu$ mからなるITO基板を得た。その後、90℃熱風乾燥器で20分乾燥し、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.05 MPa/cm<sup>2</sup>、150℃/6分で剛体枚葉プレス加熱方式により仮接着した後、更に150℃加熱オープン中で80分本硬化する接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良は1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験、120℃/3時間プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験を行い、さらに得られたセルのシール貫通不良箇所の有無やシールラインの直線性を拡大鏡で観察し、結果を表6に示した。また、得られたセルを用いて行ったシール機能耐久試験の結果も表6に示した。

#### 実施例10

表5に示した処方に従って、実施例5と同様にして本発明の液晶表示セルシール剤用組成物(E10)を得た。

液晶表示セルシール剤用組成物（E 1 0）は、一分子中に重量平均2.2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなり、その含有量45.58%と、ゴム状ポリマー微粒子含有量5.51%、無機質充填剤含有量8%、高軟化点ポリマー微粒子含有量1.85%、シランカップリング剤含有量1.48%、硬化剤含有量35.73%、硬化促進剤含有量1.85%、無溶剤型からなる。なお、E型粘度計による25℃初期粘度が102Pa・sであった。

液晶表示セルシール剤用組成物（E 1 0）に関わるシール剤物性を表6に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物（E 1 0）100部に対し、粒子径5 $\mu$ mの球状シリカのギャップコントロール剤3部を配合し、十分混合して得た組成物を、まずITO基板に、1基板当たり、上下左右各1の合計4セル（セルサイズが1インチ）からなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、シール剤の塗布厚みが約20乃至22 $\mu$ mからなるITO基板を得た。その後、95℃熱風乾燥器で15分熱処理後、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.05MPa/cm<sup>2</sup>、170℃/5分で剛体枚葉プレス加熱方式により仮接着した後、更に150℃加熱オープン中で80分本硬化する接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良は1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験、120℃/3時間プレッシャークッカー試験後のセルのくさび引き剥がし試験を行い、さらに得られたセルのシール貫通不良箇所の有無やシールラインの直線性を拡大鏡で観察し、結果を表6に示した。また、得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果も表6に示した。

## 実施例 11



表5に示した処方に従って、実施例5と同様にして本発明の液晶表示セルシール剤用組成物(E11)を得た。

5 液晶表示セルシール剤用組成物(E11)は、一分子中に重量平均で2.8個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなり、その含有量27.84%と、ゴム状ポリマー微粒子含有量9.66%、無機質充填剤含有量16.6%、溶剤含有量14%、シランカップリング剤含有量1.9%、硬化剤含有量25%、硬化促進剤含有量5%とからなる。

液晶表示セルシール剤用組成物(E11)に関わるシール剤物性を表6に示した。

10 液晶表示セルシール剤用組成物(E11)100部に対し、太さ5 $\mu$ mのガラス短繊維のギャップコントロール剤5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された液晶セル用ポリエチレンテレフタレートプラスチック基板(以下、単にITOプラスチック基板と呼ぶ)に、1基板当たり、上下左右各1の合計4セル(セルサイズが1インチ)からなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、シール剤の塗布厚みが約20乃至22 $\mu$ mからなるITOプラスチック基板を得た。その後85℃で20分加熱処理後、対になるべき別のITOプラスチック基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.02MPa/cm<sup>2</sup>、120℃/120分で多段熱プレス加熱方式により本硬化する接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良は1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

25 また、液晶表示セルシール剤用組成物(E11)100部に対し、粒子径5 $\mu$ mの球状シリカギャップコントロール剤3部を配合し、十分混合して得た組成物を、まずITO基板に、1基板当たり、上下左右各1の合計4セル(セルサイズが1インチ)からなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、シール剤の塗布厚みが約20乃至22 $\mu$ mからなるITO基板を得た。その後、95℃熱

風乾燥器で15分熱処理後、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧 $0.05\text{MPa}/\text{cm}^2$ 、 $170^\circ\text{C}/5$ 分で剛体枚葉プレス加熱方式により仮接着した後、更に $150^\circ\text{C}$ 加熱オープン中で80分本硬化する接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良は1サンプルも無く、所望の液晶表示用セル基板がすべてのロットで製造可能であった。

次いで、各セルは個々に切断後、セルのくさび引き剥がし試験、 $120^\circ\text{C}$ プレッシャークッカー後のセルのくさび引き剥がし試験、さらに得られたセルのシール貫通不良箇所の有無やシールラインの直線性を拡大鏡で観察し、結果を表6に示した。また、得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果も表6に示した。

#### 実施例12

実施例11に於ける硬化剤FPI5127（PPF樹脂）25部に替えて、マルカリンS-1を10部とマルカリンCBAを15部とした以外は、実施例11と全く同様にして液晶表示セルシール剤用組成物（E12）を調製した。液晶表示セルシール剤用組成物（E12）に関わるシール剤物性を表6に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物（E12）100部に対し、太さ $5\mu\text{m}$ のガラス短繊維のギャップコントロール剤5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まずITO基板に、1基板当たり、上下左右各1の合計4セル（セルサイズが1インチ）からなるパターンをスクリーン印刷し、幅約 $0.5\text{mm}$ 、シール剤の塗布厚みが約20乃至 $22\mu\text{m}$ からなるITO基板を得た。その後、 $80^\circ\text{C}$ 熱風乾燥器で20分処理後、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧 $0.03\text{MPa}/\text{cm}^2$ 、 $180^\circ\text{C}/5$ 分で剛体枚葉式熱プレス方式により仮接着した後、 $150^\circ\text{C}/80$ 分で本硬化する接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの

乱れは全く発生しなかった。また得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果も表6の様に1000時間後でも良好であった。

### 実施例13

5 実施例(11)に於いて硬化剤FPI5127(PPF樹脂)25部に替えて、OP樹脂5部とミレックスSP樹脂15部とした以外は、実施例11と全く同様にして液晶表示セルシール剤用組成物(E13)を調製した。

液晶表示セルシール剤用組成物(E13)に関わるシール剤物性を表6に示した。

10 液晶表示セルシール剤用組成物(E13)100部に対し、太さ5 $\mu$ mのガラス短繊維のギャップコントロール剤5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まずITO基板に、1基板当たり、上下左右各1の合計4セル(セルサイズが1インチ)からなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、シール剤の塗布厚みが約20乃至22 $\mu$ mからなるITO基板を得た。その後、80℃熱風乾燥器で20分処理後、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.03MPa/cm<sup>2</sup>、180℃/5分で剛体枚葉式熱プレス方式により  
15 仮接着した後、更に150℃/80分で本硬化する接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは全く発生しなかった。

20 接合シール試験結果及びシール機能耐久性試験の結果を表6に示した。

表 5

構成原料	実施例番号	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
	液晶表示セル用シール剤組成物 番号	E9	E10	E11	E12	E13
構成原料	エポキシ樹脂原料					
	2-EHMG		5.19			
	1, 6-EGDE		13.34			
	t-BPMG		0.37			
	エポミックVG3101L	12	8.9			
	エポトートYDCN	0		10	10	10
	エポトートST-1000			2	2	2
	エポミックR-367	12	8.9			
	エポトートYH434	3.9	2.89			
	ゴム分散エポキシ樹脂組成物					
	(a)		9.54			
	(b)	13		25.5	25.5	25.5
	硬化剤					
	EP(シレックスVR9315)	16.6				
	FPI5127		13.57	25		
	トリスP化合物		22.17			
	マルカリンS-1				10	
	マルカリンCBA				15	
	OP					5
	SP					15
	硬化促進剤					
	促進剤U	2.2	1.85	5	5	5
	シランカップリング剤					
	アミノシラン			1.9	1.9	1.9
	KBM403	2	1.47			
	充填剤成分					
	CR-EL	1.5	1.1			
	MU120			1	1	1
	UA-5105アルミナ			15.6	15.6	15.6
	グラフト化変性アルミナ	9.3	7			
	溶剤					
	ブチセロ/エチセロ	23				
	メチルカルビトール			5	5	5
	PGMEA			9	9	9
	高軟化点ポリマー微粒子原料					
	P1	3.5				
	P2		3.71			
	ワックス					
	カルナバワックス	1				
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	95.0

表 6

実施例番号	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
枚葉熱プレス適正	適す	適す	適す	適す	適す
貯蔵安定性	○	○	○	○	○
塗布作業性	○	○	○	○	○
Bステージ適正	○	○	○	○	○
遊離イオン	◎	○	◎	◎	◎
硬化体硬度	○	○	○	○	○
熱時貯蔵弾性率	○	○	○	○	○
透湿性60°C/80°C	○/○	○/△	○/○	○/◎	◎/◎
吸水率30分	1.35	1.7	1.7	1.4	1.65
吸水率3時間	1.3	1.7	1.6	1.3	1.6
吸水率5時間	1.25	1.6	1.5	1.25	1.6
Tg	117	104	122	119	125
硬化開始温度	95	100	93	95	95
発熱トップ温度	156	159	159	158.9	151
線膨張係数	45PPM	47PPM	44PPM	46PPM	45PPM
接合シール試験結果 シールラインの乱れの有無 貫通泡／シール不良の有無	なし なし	なし なし	なし なし	なし なし	なし なし
セルのクサビ開き試験	◎	◎	◎	◎	◎
プレッシャークッカー試験後のセル のクサビ開き試験結果	◎	◎	○	○	○
液晶とのインタラクション	◎	◎	◎	◎	◎
非染み出し性試験結果	○	○	○	○	○
シール耐久性					
250Hrs	◎	◎	◎	◎	◎
500Hrs	◎	◎	◎	◎	◎
1000Hrs	◎	○	○	○	○

## 比較例 1

固形エポキシ樹脂であり、かつ抽出水のイオン濃度が6.2 mS/m (62  $\mu$  S/cm) であるGPCによる数平均分子量が約890の未精製のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (表7中でクルードノボラックエポキシと表す) 30部をメチルカルビトール20部で溶解した液に、更に、加水分解性塩素の含

有量が350ppmの液状型ビスフェノールA型エポキシ樹脂「エポミックR140特殊グレード」（表7中では単にクルードR-140と表す）106部、室温下ではエポキシ樹脂に非溶解性の潜在性エポキシ硬化剤としてアジピン酸ジヒドラジッド（表7中ではADHと略称する）18部、硬化促進剤としてN-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2部、酸化チタン「CR-EL」5部、球状シリカ「SO-E1-6」3部、昭和電工製品無定型アルミナUA-5105を14.8部、エポキシシラン2部を加え、予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5 $\mu$ m以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して表7に記載の液晶表示セルシール剤用組成物（F1）を得た。

液晶表示セルシール剤用組成物（F1）は、一分子中に重量平均で2.5個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂からなり、その含有量68%と、無機質充填剤11.9%、シランカップリング剤1%、潜在性エポキシ硬化剤9%、硬化促進剤0.1%、溶剤10%からなる。なお、E型粘度計による25℃初期粘度は29Pa $\cdot$ s、1回転/10回転粘度の比で表されるチクソ指数が1.7であった。

液晶表示セルシール剤用組成物（F1）に関わるシール剤物性を表8に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物（F1）100部に対し、太さ5 $\mu$ mのガラス短繊維のギャップコントロール剤5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まずITO基板に、1基板当たり、上下左右各1の合計4セル（セルサイズが1インチ）からなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、シール剤の塗布厚みが約20乃至22 $\mu$ mからなるITO基板を得た。その後、80℃熱風乾燥器で20分処理後、対になるべき別のITOガラス基板を乗せ、位置合わせ後に、そのセットで10セットを多段プレスにてプレス圧0.03MPa/cm<sup>2</sup>下に圧縮保持した状態で150℃オープンに90分放置し、本硬化接着させた結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは無く、得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果を表8のシール耐久性の評価欄に示した。この液晶表示セルシール剤用組成物（F1）は多段プレス方式によ

り加熱接着する液晶表示素子の製造適性は良好であることが示された。

また、液晶表示セルシール剤用組成物（F 1）100部に対し、太さ5  $\mu\text{m}$ のガラス短繊維のギャップコントロール剤5部を配合し、十分混合して得た組成物を、まずITO基板に、1基板当たり、上下左右各1の合計6セル（セルサイズが1インチ）からなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、シール剤の塗布厚みが約20乃至22  $\mu\text{m}$ からなるITOガラス基板を得た。その後、該4セルは80℃熱風乾燥器で20分処理後、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧0.03MPa/cm<sup>2</sup>、180℃剛体枚葉熱プレスで4分加熱仮接着したところ、シール貫通泡の発生やシールラインの不良が見られた。よって、この液晶表示セルシール剤用組成物（F 1）は枚葉熱プレス適性には欠けることが判明した。また、残り2セルは80℃熱風乾燥機で20分処理後、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に0.03MPa/cm<sup>2</sup>にて圧着固定後、毎分2℃で昇温させて130℃に到達後、更に同温度下に90分放置して液晶表示セルを作成した。ここで得られたセルのクサビ開き試験結果ならびに非滲み出し性試験結果は表8にそれぞれ示した。

## 比較例2

固形エポキシ樹脂であり、かつ抽出水のイオン濃度が6.2mS/m（62  $\mu\text{s/cm}$ ）であるGPCによる数平均分子量が約890の未精製のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（表7中ではクルードノボラックエポキシと表す）25部とエポミックR-367を3部とをメチルカルビトールの15部で溶解した液に、更に、加水分解性塩素の含有量が500ppmの液状型ビスフェノールF型エポキシ樹脂エピクロンEP830の17部と、事前にドデカン二酸ジヒドラジド（表中ではDDHと略称する）12部、促進剤としてトリス（ジメチルアミノメチルフェノール）塩酸塩（表7中では単にDMP-30塩酸塩）1部、アミノシラン1部、無定型シリカ「MU-120」2部、無定型アルミナとしてC

R-10を10部とCR-125を13部とを加え、予備混合し、次に3本ロールで固体原料が $5\mu\text{m}$ 以下になるまで混練し、混練物を真空脱泡処理して表7記載の液晶表示セルシール剤用組成物(F2)を得た。

液晶表示セルシール剤用組成物(F2)は、エポキシ樹脂45%、無機質充填剤25%、シランカップリング剤1%、潜在性エポキシ硬化剤12%、硬化促進剤2%、溶剤15%からなる。なお、E型粘度計による25℃初期粘度は35 Pa·s、1回転/10回転粘度の比で表されるチクソ指数が1.6であった。

液晶表示セルシール剤用組成物(F2)に関わるシール剤物性を表8に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物(F2)100部に対し、太さ $5\mu\text{m}$ のガラス短繊維のギャップコントロール剤3部を配合し、十分混合して得た組成物を、まずITO基板に、1基板当たり、上下左右各1の合計6セル(セルサイズが1インチ)からなるパターンをスクリーン印刷し、幅約0.5mm、シール剤の塗布厚みが約20乃至22 $\mu\text{m}$ からなるITOガラス基板を得た。その後、該4セルは80℃熱風乾燥器で20分処理後、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に、真空度-980ヘクトパスカル、180℃真空枚葉熱プレスで10分加熱仮接着したところ、シール貫通泡の発生やシールラインの不良が見られた。よってこの液晶表示セルシール剤用組成物(F1)は、真空枚葉熱プレス適性には欠けることが判明した。また、残り2セルは、80℃熱風乾燥機で20分処理後、対になるべき別のITO基板を乗せ、位置合わせ後に0.03MPa/cm<sup>2</sup>にて圧着固定後、室温から毎分2℃で昇温させ150℃に到達後、更に同温度下に90分放置して液晶表示セルを作成した。得られたセルの液晶表示機能の観察結果を併せて表8に示した。また、得られたセルを用いて行ったシール機能耐久性試験の結果は250時間以内で表示ムラ著しく、表示機能の低下が発生した。



表 7

シール剤 組 成	比較例番号	比較例1	比較例2
	液晶表示セル用シール剤組成物 番号	F1	F2
	エポキシ樹脂		
	クルートR-140	106	
	クルートEP-830		17
	クルートノボラックエポキシ	30	25
	エポミックR-367		3
	硬化剤成分		
	ADH	18	
	CN-2E4MZ	0.2	
	DDH		12
	硬化促進剤		
	DMP-30塩酸塩		2
	シランカップリング剤		
	アミノシラン		1
	KBM403	2	
	充填剤		
	#380	3	
	CR-EL	5	
	MU120		2
	UA-5105アルミナ		0
	無定形アルミナ	15.8	
	CR-10		10
	CR-125		13
	溶剤		
	メチルカルビトール	20	15
合計		200	100.0

表 8

比較例番号	比較例 1	比較例 2
枚葉熱プレス適正	不適	不適
貯蔵安定性	○	○
塗布作業性	△	○
Bステージ適正	×(－)	×(－)
遊離イオン	×	××
硬化体硬度	○	○
熱時貯蔵弾性率	○	○
透湿性60°C/80°C	△/×	×/×
吸水率30分	3.6	3.6
吸水率3時間	3.6	3.6
吸水率5時間	3.5	3.5
T <sub>g</sub>	115	122
硬化開始温度	55	75
発熱トップ温度	139	157
線膨張係数	62PPM	51PPM
接合シール試験結果 シールラインの乱れの有無 貫通泡/シール不良の有無	あり あり	あり あり
セルのクサビ開き試験	×	×
液晶とのインタラクション	×	×
非染み出し性試験結果	×	×
シール耐久性		
250Hrs	○	×
500Hrs	△	
1000Hrs	×	

## 実施例 1 4

エポミック VG 3 1 0 1 L 4 3. 1部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 2 5 部に溶解して得た樹脂溶液 6 8. 1部と、NA樹脂（ナフトールアラルキル樹脂）1 1 1. 2部とDCN（ジシクロペンタジエン変性フェノールノボラック樹脂）1 1 1. 2部とを事前にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 5 0 部に溶解して得た硬化剤溶液 3 7 2. 4部、シリコンゴム含有エポキシ樹脂組成物（b）2 5 0 部、硬化促進剤である 5 3 0 2 T 2 1.

6部、同CatZ-15を4.3部、KBM403を8.6部、無定形シリカとしてMU-120を12.9部、シランカップリング剤を事前にグラフト処理してなる真球状アルミナSO-A805を262.1部とを一括ダルトンミキサーで予備混合し、次に3本ロールで固体原料が5 $\mu$ m以下になるまで混練し、さらに該混練物100部に6 $\mu$ mのガラス短繊維のギャップコントロール剤2部を加えて混合、真空脱泡処理して表9記載の液晶表示セルシール剤用組成物(E14)を得た。

ギャップコントロール剤を除く該液晶表示セルシール剤用組成物(E14)は、エポキシ樹脂の含有量21.81%、溶剤含有量17.5%、ゴム状ポリマー微粒子含有量7.5%、無機質充填剤含有量27.5%、硬化剤含有量22.24%、硬化促進剤含有量2.59%、シランカップリング剤含有量0.86%とからなる。

液晶表示セルシール剤用組成物(E14)のシール剤物性を表10に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物(E14)を用い、実施例1と同様に接合シール試験を実施し、接合シール試験結果ならびにシール耐久性試験結果を表10に示した。得られたセルは、セルのクサビ開き試験ならびにプレッシャークッカー後の同試験のいずれにおいても、接着剤の完全凝集破壊であり接着信頼性に優れていることが判明した。また、シール機能耐久性試験1000時間経過後の表示機能は良好であった。

#### 実施例15

表9に示した処方に従って、実施例14と同様にして本発明の液晶表示セルシール剤用組成物(E15)を得た。

ギャップコントロール剤を除く該液晶表示セルシール剤用組成物(E15)は、エポキシ樹脂の含有量21.15%、溶剤含有量16%、ゴム状ポリマー微粒子含有量9.85%、無機質充填剤含有量23.5%、硬化剤含有量26.5%、

硬化促進剤含有量 1 %、シランカップリング剤含有量 2 %とからなる。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 1 5) のシール剤物性を表 1 0 に示した。

5 液晶表示セルシール剤用組成物 (E 1 5) を用い、実施例 5 と同様に接合シール試験を実施し、接合シール試験結果ならびにシール耐久性試験結果を表 1 0 示した。得られたセルは、セルのクサビ開き試験において接着剤の完全凝集破壊であり、接着信頼性に優れていることが判明した。また、シール機能耐久性試験 1 0 0 0 時間経過後の表示次機能は良好であった。

#### 実施例 1 6

10 表 9 に示した処方に従って、実施例 1 4 と同様にして本発明の液晶表示セルシール剤用組成物 (E 1 6) を得た。

ギップコントロール剤を除く該液晶表示セルシール剤用組成物 (E 1 6) は、エポキシ樹脂の含有量 3 5 . 1 5 %、ゴム状ポリマー微粒子含有量 9 . 8 5 %、無機質充填剤含有量が 2 1 . 3 %、硬化剤含有量 2 9 %、硬化促進剤含有量 3 . 2 %、シランカップリング剤含有量 1 . 5 % とからなる。

15 液晶表示セルシール剤用組成物 (E 1 6) のシール剤物性を表 1 0 に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 1 6) を用い、実施例 5 と同様に接合シール試験を実施し、接合シール試験結果ならびにシール耐久性試験結果を表 1 0 に示した。得られたセルは、セルのクサビ開き試験において接着剤の完全凝集破壊であり、接着信頼性に優れていることが判明した。また、シール機能耐久性試験 20 1 0 0 0 時間経過後の表示機能は良好であった。

#### 実施例 1 7

25 表 9 に示した処方に従って、実施例 1 4 と同様にして本発明の液晶表示セルシール剤用組成物 (E 1 7) を得た。

ギップコントロール剤を除く該液晶表示セルシール剤用組成物 (E 1 7) は、

エポキシ樹脂の含有量 35.15%、ゴム状ポリマー微粒子含有量 9.85%、無機質充填剤含有量 21.3%、硬化剤含有量 29%、硬化促進剤含有量 3.2%、シランカップリング剤含有量 1.5%とからなる。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 17) のシール剤物性を表 10 に示した。

5 液晶表示セルシール剤用組成物 (E 17) を用い、実施例 5 と同様に接合シール試験を実施し、接合シール試験結果ならびにシール耐久性試験結果を表 10 に示した。得られたセルは、セルのクサビ開き試験において接着剤の完全凝集破壊であり、接着信頼性に優れていることが判明した。また、シール機能耐久性試験 1000 時間経過後の表示機能は良好であった。

10

#### 実施例 18

表 9 に示した処方に従って、実施例 14 と同様にして本発明の液晶表示セルシール剤用組成物 (E 18) を得た。

15 ギップコントロール剤を除く該液晶表示セルシール剤用組成物 (E 18) は、エポキシ樹脂の含有量 35.15%、ゴム状ポリマー微粒子含有量 9.85%、無機質充填剤含有量 21.3%、硬化剤含有量 25.5%、硬化促進剤含有量 3.2%、シランカップリング剤含有量 1.5%、高軟化点ポリマー微粒子含有量 3.5%とからなる。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 18) のシール剤物性を表 10 に表した。

20 液晶表示セルシール剤用組成物 (E 18) を用い実施例 5 と同様に接合シール試験を実施し、接合シール試験結果ならびにシール耐久性試験結果を表 10 に示した。得られたセルは、セルのクサビ開き試験において接着剤の完全凝集破壊であり、接着信頼性に優れていることが判明した。また、シール機能耐久性試験 1000 時間経過後の表示機能は良好であった。

25

#### 実施例 19

表 9 に示した処方に従って、実施例 1 4 と同様にして本発明の液晶表示セルシール剤用組成物 (E 1 9) を得た。

ギップコントロール剤を除く該液晶表示セルシール剤用組成物 (E 1 9) は、  
エポキシ樹脂の含有量 3 4. 5 7 %、溶剤含有量 1 9. 2 %、ゴム状ポリマー微  
5 粒子含有量 7. 1 3 %、無機質充填剤含有量 1 7 %、硬化剤含有量 1 9 %、硬化  
促進剤含有量 2. 1 %、シランカップリング剤含有量 1 % とからなる。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 1 9) のシール剤物性を表 1 0 に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 1 9) を用い、実施例 5 と同様に接合シール試験を実施し、接合シール試験結果ならびにシール耐久性試験結果を表 1 0 に  
10 示した。得られたセルは、セルのクサビ開き試験において接着剤の完全凝集破壊  
であり、接着信頼性に優れていることが判明した。また、シール機能耐久性試験  
1 0 0 0 時間経過後の表示機能は良好であった。

## 実施例 2 0

15 表 9 に示した処方に従って、実施例 1 4 と同様にして本発明の液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 0) を得た。

ギップコントロール剤を除く該液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 0) は、  
エポキシ樹脂の含有量 2 8. 5 4 %、溶剤含有量 1 3. 2 %、ゴム状ポリマー微  
粒子含有量 8. 2 6 %、無機質充填剤含有量 1 7. 3 %、硬化剤含有量 2 8 %、  
20 硬化促進剤含有量 3. 2 %、シランカップリング剤含有量 1. 5 % とからなる。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 0) のシール剤物性を表 1 0 に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 0) を用い、実施例 5 と同様に接合シール試験を実施し、接合シール試験結果ならびにシール耐久性試験結果を表 1 0 に  
25 示した。得られたセルは、セルのクサビ開き試験において接着剤の完全凝集破壊  
であり、接着信頼性に優れていることが判明した。また、シール機能耐久性試験  
1 0 0 0 時間経過後の表示機能は良好であった。

表 9

シール剤 組 成	実施例番号	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
	液晶表示セル用シール剤組成物番号	E14	E15	E16	E17	E18	E19	E20
	エポキシ樹脂							
	EPA-005							15
	1,6-HGDE			13	13	13		
	t-BPMG			6	6	6		
	エポックVG3101L	4.31						
	エポトYDCN		2.5				16.9	
	スルエルM-100		2.5					
	エポト1007						6	
	ゴム分散エポキシ樹脂							
	(a)		26	26	26	26	18.8	21.8
	(b)	25						
	硬化剤							
	ナフトールアルキルNA	11.12						27.5
	DCN(dcpo変性ノボラック)	11.12	16.5					
	エステル化DCN		10					
	NN			14.5	14.5	14.5		
	CHN				14.5			
	PSM4261					11	2	
	FPI5136			14.5			17	
	他の潜在性エポキシ硬化剤							
	ADH							0.5
	硬化促進剤							
	5302T	2.16		3		3	2.1	
	5303N							2.2
	促進剤U				3			
	Cat-Z	0.43						1
	PZO		1	0.2	0.2	0.2		
	シランカップリング剤							
	Y8030			1.5	1.5	1.5		
	KBM403	0.86	2				1	1.5
	充填剤							
	MU120	1.29	2	1.3	1.3	1.3	1	1.3
	SO-A805	26.21		20	20	20		
	SO-E1-6						16	16
	CR10		1.5					
	CR-10-3		20					
	高軟化点ポリマー微粒子							
	P2					3.5		
	溶剤							
	メチルカルビトール						19.2	13.2
	PGMEA	17.5	16					
	小計	100	100	100	100	100	100	100
	ギャップコントロール剤							
	6μmガラス短繊維	2	2	2	2	2	2	2
合計		102	102	102	102	102	102	102

表 10

実施例番号	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
枚葉熱プレス適正	適す	適す	適す	適す	適す	適す	適す
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○
塗布作業性	○	○	○	○	○	○	○
Bステージ適正	○	○	○	○	○	○	○
遊離イオン	◎	◎	○	○	○	◎	◎
硬化体硬度	○	○	○	○	◎	○	○
熱時貯蔵弾性率	○	○	○	○	○	○	○
透湿性60℃/80℃	◎/◎	◎/◎	○/○	○/○	○/○	◎/◎	○/○
吸水率30分	0.24	0.21	0.9	1.1	0.78	1.2	1.6
吸水率3時間	0.27	0.23	1.1	1.3	0.8	1.3	1.7
吸水率5時間	0.28	0.23	1.1	1.4	0.82	1.4	1.7
T <sub>g</sub>	127	115	122	119	141	116	106
硬化開始温度	71	75	75	74	76	106	114
発熱トップ温度	162	147	147	145	146	153	166
線膨張係数	37ppm	39ppm	57ppm	55ppm	49ppm	41ppm	43ppm
接合シール試験結果							
シールラインの乱れの有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
貫通泡/シール不良の有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
セルのクサビ開き試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
液晶とのインタクション	◎	◎	◎	○	○	◎	◎
非染み出し性試験結果	○	○	○	○	○	○	○
シール耐久性							
250Hrs	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
500Hrs	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1000Hrs	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

## 比較例 3

表 1 1 に示した処方に従い、比較例 1 と同様にして液晶表示セルシール剤用組成物 (F 3) を得た。F 3 組成物は、硬化促進剤を含まない例であり、吸水率、TMA測定 (T<sub>g</sub>、線膨張係数)、透湿性、表面硬度特性以外のシール剤物性測定結果を表 1 2 に示したが、150℃90分熱硬化させた際に得られる塗膜は、80乃至150℃領域で強い粘着性を示す未硬化性の硬化膜しか形成せず、アセトン溶剤に容易に膨潤する性質を示した。従って、硬化促進剤を含まない該F 3



組成物は、熱硬化性が著しく遅い組成物と言え、吸水特性評価ならびにTMA測定は実質的に行えず、表12中の吸水率、Tg、透湿性、吸水性は、測定不可であった。

また、該F3組成物100部に対し、6 $\mu$ mのガラス短繊維のギャップコントロール剤2部を混合し、実施例1と同様に接合シール試験に供した。その結果、  
5 滲み出しやシール貫通泡の発生は殆ど観察されない接合セルを形成出来たが、耐熱接着力が低く、熱プレス板から取り出す際に接着力が低く上下基板の位置ズレが全ロットで観察されたことより、枚葉熱プレス適性は不適性であると判断された。また、得られたセルを用いたシール耐久性試験結果は表12に示す様に、液  
10 晶表示機能耐久性に欠けるものであった。

#### 比較例4

表11に示した処方に従い、実施例1と同様にして液晶表示セルシール剤用組成物(F4)を得た。F4組成物は、硬化促進剤としてイミダゾール単量体を用  
15 いた例である。液晶表示セルシール剤用組成物(F4)のシール剤物性を表12に示したが、明らかに該F4組成物は常温のポットライフに致命的な問題があり、塗布作業性に欠けることが判明した。

製造直後の該F4組成物100部に対し、6 $\mu$ mのガラス短繊維のギャップコントロール剤2部を混合し、実施例1と同様に接合シール試験に供した結果、  
20 プレ乾燥後の組成物は、硬くて対基板に対する濡れ性がなく、接合シール試験で得られたセルは、その半数が実質接着しておらず、枚葉熱プレス適性に欠けるシール剤であると判明した。また、得られたセルの観察結果を表12に示した。

製造後10時間室温23℃に放置した該F4組成物を用いて、実施例1と同様に接合シール試験を行ったところ、全数が接着不良を呈し、著しく枚葉熱プレス  
25 適性に欠けるシール剤であると判明した。

製造直後の該F4シール剤を用いて前記の接合シール試験に供されて製造され、

接着がある程度確保されたセルにてシール耐久性試験を実施した結果を表 1 2 に示した。その結果、耐久性はほぼ良好と判明したが、保存安定性に欠けることが致命的である。

## 5 比較例 5

表 1 1 に示した処方に従い、実施例 1 と同様にして液晶表示セルシール剤用組成物 (F 5) を得た。F 5 組成物は、硬化促進剤としてトリフェニルフォスフィンを用いた例である。液晶表示セルシール剤用組成物 (F 5) のシール剤物性を表 1 2 に示したが、明らかに該 F 5 組成物は、常温のポットライフ適性に重大な問題があり、塗布作業性に欠けている。

製造直後の該 F 5 組成物の 1 0 0 部に対し、6  $\mu$ m のガラス短繊維のギャップコントロール剤 2 部を混合し、実施例 1 と同様に接合シール試験に供した結果、プレ乾燥後の組成物は硬くて対基板に対する濡れ性が乏しく、接合シール試験で得られたセルは、そのほぼ半数に実質接着欠陥が認められ、枚葉熱プレス適性に欠けるシール剤であると判明した。得られたセルの観察結果を表 1 2 に示した。

製造後 1 2 時間室温 2 5  $^{\circ}$ C に放置した該 F 5 組成物を用いて、実施例 1 と同様に接合シール試験を行ったところ、全数に接着不良または接着欠陥が認められ、液晶注入時に漏れや剥離現象が発生、著しく枚葉熱プレス適性に欠けるシール剤であると判明した。

20 製造直後の該 F 5 シール剤を用いて前記の接合シール試験に供されて製造され、接着が認められたセルにて、シール耐久性試験を実施した結果を表 1 2 に示した。その結果、耐久性はほぼ良好と判明したが、保存安定性に欠けることが致命的である。

## 25 比較例 6

表 1 1 に示した処方に従い、実施例 1 と同様にして液晶表示セルシール剤用組

成物（F 6）を得た。F 6 組成物は、多価フェノール硬化剤の配合量が 9.9 質量%とエポキシ樹脂に対する硬化剤当量比が過少（エポキシ基：活性フェノール性水酸基の当量比で 1：0.3）の例である。液晶表示セルシール剤用組成物（F 6）のシール剤物性を表 1 2 に示した。明らかに、耐熱剛性に欠ける硬化体しか生成しない致命的な問題を持つシール剤と判明した。

150℃90分熱硬化させた際に得られるシール剤塗膜は、80乃至150℃領域で強い粘着性を示す未硬化性の硬化膜しか形成せず、アセトン溶剤に容易に膨潤する性質を示した。従って、硬化剤添加量が過少なF 6シール剤組成物は、室温で脆弱な粘着性の強い耐熱剛性に欠ける硬化体しか与えないことが問題である。タックのない平滑なフィルム状硬化体を得られなかったことより、透湿性、吸水特性評価は実質的に行えず、表 1 2 中の吸水率、透湿性は測定不可とした。

該F 6 組成物100部に対し、6μmのガラス短繊維のギャップコントロール剤2部を混合し、実施例1と同様に接合シール試験に供した。その結果、滲み出しは無いが、シール貫通泡の発生が25%の確率で観察された。接合セルとしてはその形を保つものが得られたことから、枚葉熱プレス適性は、ほぼ適すと判断した。また、得られたセルをクサビ開き試験ならびにシール耐久性試験に供し、その結果を表 1 2 に示したが、液晶表示機能耐久性に欠ける結果であった。

#### 比較例 7

表 1 1 に示した処方に従い、実施例 1 と同様にして液晶表示セルシール剤用組成物（F 7）を得た。F 7 組成物は、多価フェノール硬化剤の配合量が 52 質量%であり、エポキシ樹脂に対する硬化剤当量比が過大（エポキシ基：活性フェノール性水酸基に換算した際の仕込当量比で 1：4）の例である。液晶表示セルシール剤用組成物（F 7）のシール剤物性を表 1 2 に表したが、明らかに 10° 程度曲げると脆く崩れる硬化体しか生成しない致命的な問題を持つシール剤である。よって、表面硬度、TMA（Tg、線膨張係数）、透湿性、吸水性の各試験は実

質的に不可であり、表 1 2 中では測定不可と表した。

該 F 7 組成物の 1 0 0 部に対し、6  $\mu$ m のガラス短繊維のギャップコントロール剤 2 部を混合し、実施例 1 と同様に接合シール試験に供した。その結果、滲み出しは無いが、シール貫通泡の発生が半数以上の確率で観察され、また、セルを取り扱う際に接着剤が脆くて容易に崩れてしまい、正常なセルは一つとして得られなかった。よって、枚葉熱プレス適性は不適と判定した。シール耐久性試験は実質不可であったので、表 1 2 中のシール耐久性試験の結果は、セル製造不可と表した。

#### 10 比較例 8

表 1 1 に示した処方に従い、実施例 1 と同様にして液晶表示セルシール剤用組成物 (F 8) を得た。F 8 組成物は、エポキシ樹脂とエステル化多価フェノール樹脂硬化剤、シランカップリング剤、無機質充填剤ならびに高沸点溶剤からなる組成物であり、表 1 2 に示すシール剤物性で明らかな様に、比較例 3 の F 3 組成物と同様、F 8 組成物は熱硬化性に著しく欠けること、更にはセル化適性に著しく欠けることが明らかである。

特に、1 5 0℃ 9 0 分熱硬化させた際に得られるシール剤塗膜は、実質未硬化状態にあり、脆く崩れやすい硬化膜しか形成せず、該塗膜はアセトン溶剤に容易に溶解膨潤する性質を示した。以上の結果、シール剤 (F 8) 組成物は、熱硬化性に欠けることが最も問題である。

液晶表示セルシール剤用組成物 (F 8) 1 0 0 部に対し、太さ 5  $\mu$ m のガラス短繊維のギャップコントロール剤 5 部を配合し、十分混合して得た組成物を、まず、ITO 基板に、1 基板当たり 1 インチサイズ上下左右各 1 の合計 4 セルからなるパターンをスクリーン印刷し、幅約 0. 5 mm、厚み約 2 0 乃至 2 2  $\mu$ m からなる ITO 基板を得た。その後、1 2 0℃ 熱風乾燥器で 3 0 分処理後、対になるべき別の ITO 基板を乗せ、位置合わせ後に、プレス圧 0. 0 3 MP a / c m<sup>2</sup>,

- 250℃／4分で剛体枚葉プレス加熱により仮接着した後、引き続き200℃加熱オープン中に5時間投入して本硬化接着する接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れが60%の確率で観察された。よって、枚葉熱プレス適性に欠けることが判明した。また、シール性がなんとか確保されているセルにて行ったシール耐久性試験の結果は表12の様に芳しくなかった。

#### 比較例9

- 表11に示した処方に従い、実施例1と同様にして比較例の液晶表示セルシール剤用組成物(F9)を得た。F9組成物は、硬化促進剤であるフォスファゼン化合物(PZO)及びイミダゾールエポキシアダクト体(PN-23)の総量で16質量%含有してなる組成物である。表12に示すシール剤物性で明らかな様に、その硬化体は低吸水性や低透湿性に富む一方、硬くて脆い性質である為に接着シール信頼性に問題がある。

- 15 該F9組成物100部に対し、6μmのガラス短繊維のギャップコントロール剤2部を混合し、実施例1と同様に接合シール試験に供した。その結果、ギャップ不良やシール欠陥の多発が観察され、セル化適性が欠けることが判明した。よって表12中のシール耐久性に関する結果表示は、セル製造不可と表した。

表 11

主銘柄名 液晶表示セル用シール組成物 番号	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9
シール剤 組成表	エポキシ樹脂						
	16.9	16.9	16.9	20	0	20	20
	6	6	6	2	2	2	2
						13	13
硬化剤	ゴム分散エポキシ樹脂						
	18.8	18.8	18.8	15.5	15		
硬化促進剤	PSM4261						
	2	2	2				
	17	17	17				
シランカップリング剤	FPI5136						
				9.9	52	28.5	28.5
無機質充填剤	2E4MZ						
		2.1	2.1				5
				2	2		11
溶剤	トリフェニルフォスフィン						
	1	1	1	0.9	0.9	0.9	1
合計	PN-23						
	1	1	1	2	3.1	2	2.5
	16	16	16	30.7		14.6	
合計	CR-10						
合計	メチルカルビトール						
	19.2	19.2	19.2	17	25	19	17
	97.9	100.00	100	100.0	100.0	100.00	100.00

表 1 2

比較例番号	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
枚葉熱プレス適正	適す	実施不可	実施不可	適す	不適	不適	不適
貯蔵安定性	○	×	△	○	○	○	△
塗布作業性	○	×	×	○	○	○	×
Bステージ適正	○	×(+)	×(+)	半硬化× (-)	○	○	×(+)
遊離イオン	◎	○	○	○	◎	◎	○
硬化体硬度	未硬化	○	○	×	脆く測定 不可	未硬化	○
熱時貯蔵弾性率	×(-)	○	○	×(-)	×(-)	×(-)	○
透湿性60℃/80℃	測定不可	◎/◎	◎/◎	測定不可	脆く測定 不可	測定不可	◎/◎
吸水率30分	測定不可	1.1	1.2	測定不可	脆く測定 不可	測定不可	0.28
吸水率3時間	↑	1.1	1.2			↑	0.29
吸水率5時間	↑	1.2	1.3			↑	0.3
T <sub>g</sub>	測定不可	115	117	<10℃	同上	測定不可	139
硬化開始温度	135	28	39	85	75	>200	45
発熱トップ温度	247	132	145	158	158	分解	138
線膨張係数	測定不可	43ppm	44ppm	>250p pm	脆く測定 不可	測定不可	66ppm
シールラインの乱れの有無	なし	製造直後の シール剤にて なし	製造直後の シール剤にて なし	なし	なし	あり	キップ不良
貫通泡／シール不良の有無	なし	なし	なし	あり	あり	あり	シール不良
セルのガス抜き試験	硬化不良	○	○	○	接着不良	硬化不良	接着不良
液晶とのインタラクション	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
非染み出し性試験結果	○	○	○	○	△	○	◎
250Hrs	×	◎	◎	×	セル製造 不可	×	セル製造 不可
500Hrs	—	○	◎	—		—	
1000Hrs	—	△	○	—		—	

## 実施例 2 1

表 1 3 に示した処方に従って、実施例 1 と同様にして本発明の液晶表示セルシ

ール剤用組成物（E 2 1）を得た。

ギップコントロール剤を除く該液晶表示セルシール剤用組成物（E 2 1）は、  
エポキシ樹脂の含有量 29.44%、溶剤含有量 13.2%、ゴム状ポリマー微  
粒子含有量 8.26%、無機質充填剤含有量が 18%、硬化剤含有量 27.8%、  
5 硬化促進剤含有量 2%、シランカップリング剤含有量 1.3%とからなる。

液晶表示セルシール剤用組成物（E 2 1）のシール剤物性を表 1 4 に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物（E 2 1）を用い、実施例 1 と同様に接合シー  
ル試験を実施し、接合シール試験結果ならびにシール耐久性試験結果を表 1 4 に  
表した。得られたセルは、セルのクサビ開き試験において接着剤の一部凝集破壊  
10 であり、接着信頼性は良好であることが判明した。また、シール機能耐久性試験  
1000 時間経過後の表示機能は良好であった。

## 実施例 2 2

表 1 3 に示した処方に従って、実施例 1 と同様にして本発明の液晶表示セルシ  
ール剤用組成物（E 2 2）を得た。  
15

ギップコントロール剤を除く該液晶表示セルシール剤用組成物（E 2 2）は、  
エポキシ樹脂の含有量 21.1%、ゴム状ポリマー微粒子含有量 6.9%、無機  
質充填剤含有量 25.5%、硬化剤含有量 24.5%、硬化促進剤含有量 1.5%、  
シランカップリング剤含有量 2%、溶剤含有量 18.5%とからなる。

20 液晶表示セルシール剤用組成物（E 2 2）のシール剤物性を表 1 4 に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物（E 2 2）を用い、実施例 1 と同様に接合シー  
ル試験を実施し、接合シール試験結果ならびにシール耐久性試験結果を表 1 4 に  
示した。得られたセルは、セルのクサビ開き試験において接着剤の完全凝集破壊  
であり、接着信頼性に優れていることが判明した。また、シール機能耐久性試験  
25 1000 時間経過後の表示機能は良好であった。



## 実施例 2 3

表 1 3 に示した処方に従って、実施例 1 と同様にして本発明の液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 3) を得た。

ギップコントロール剤を除く該液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 3) は、  
5 エポキシ樹脂の含有量 22.5%、ゴム状ポリマー微粒子含有量 7.5%、無機  
質充填剤含有量 24.5%、硬化剤含有量 23%、硬化促進剤含有量 2%、シラ  
ンカップリング剤含有量 2.5%、溶剤含有量 18% とからなる。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 3) のシール剤物性を表 1 4 に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 3) を用い、実施例 1 と同様に接合シ  
10 ル試験を実施し、接合シール試験結果ならびにシール耐久性試験結果を表 1 4 に  
表した。得られたセルは、セルのクサビ開き試験において接着剤の一部凝集破壊  
であり、接着信頼性は良好であることが判明した。また、シール機能耐久性試験  
1000 時間経過後の表示機能は良好であった。

## 15 実施例 2 4

表 1 3 に示した処方に従って、実施例 1 と同様にして本発明の液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 4) を得た。

ギップコントロール剤を除く該液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 4) は、  
20 エポキシ樹脂の含有量 22.5%、ゴム状ポリマー微粒子含有量 7.5%、無機  
質充填剤含有量 24.5%、硬化剤含有量 23%、硬化促進剤含有量 2%、シラ  
ンカップリング剤含有量 2.5%、溶剤含有量 18% とからなる。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 4) のシール剤物性を表 1 4 に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 4) を用い、実施例 1 と同様に接合シ  
ル試験を実施し、接合シール試験結果ならびにシール耐久性試験結果を表 1 4 に  
25 示した。得られたセルは、セルのクサビ開き試験において接着剤の一部凝集破壊  
であり、接着信頼性は良好である事が判明した。また、シール機能耐久性試験 1

0 0 0時間経過後の表示機能は良好であった。

#### 実施例 2 5

表 1 3 に示した処方に従って、実施例 1 と同様にして本発明の液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 5) を得た。

ギップコントロール剤を除く該液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 5) は、エポキシ樹脂の含有量 2 2. 5 %、ゴム状ポリマー微粒子含有量 7. 5 %、無機質充填剤含有量 2 4. 5 %、硬化剤含有量 2 3 %、硬化促進剤含有量 2 %、シランカップリング剤含有量 2. 5 %、溶剤含有量 1 8 % とからなる。

10 液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 5) のシール剤物性を表 1 4 に示した。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 5) を用い、実施例 1 と同様に接合シール試験を実施し、接合シール試験結果ならびにシール耐久性試験結果を表 1 4 に示した。得られたセルは、セルのクサビ開き試験において接着剤の一部凝集破壊であり、接着信頼性は良好であることが判明した。また、シール機能耐久性試験 1 0 0 0 時間経過後の表示機能は良好であった。

#### 実施例 2 6

表 1 3 に示した処方に従って、実施例 1 と同様にして本発明の液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 6) を得た。

20 ギップコントロール剤を除く該液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 6) は、エポキシ樹脂の含有量 3 7. 2 %、ゴム状ポリマー微粒子含有量 7. 8 %、無機質充填剤含有量 2 1. 3 %、硬化剤含有量 2 9 %、硬化促進剤含有量 3. 2 %、シランカップリング剤含有量 1. 5 % とからなる。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 6) のシール剤物性を表 1 4 に示した。

25 液晶表示セルシール剤用組成物 (E 2 6) を用い、実施例 1 と同様に接合シール試験を実施し、接合シール試験結果ならびにシール耐久性試験結果を表 1 4 に

表した。得られたセルは、セルのクサビ開き試験において接着剤の一部凝集破壊であり、接着信頼性に優れていることが判明した。また、シール機能耐久性試験 1000 時間経過後の表示機能は良好であった。

## 5 実施例 27

実施例 5 で調整した本発明の液晶表示セルシール剤用組成物 (E 5) 100 部に対し、積水ファインケミカル社製の導電ビーズ・商品名「マイクロパールAU-205」5.28 部を加えてなる組成物 (E 27) を得た。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 27) のシール剤物性を表 14 に示した。

10 液晶表示セルシール剤用組成物 (E 27) を用いて、実施例 1 と同様に接合シール試験を実施し、接合シール試験結果ならびにシール耐久性試験結果を表 14 に示した。得られたセルは、セルのクサビ開き試験において接着剤の一部凝集破壊であり、接着信頼性に優れていることが判明した。また、シール機能耐久性試験 1000 時間経過後の表示機能は良好であった。

15 異方導電性に関わる測定結果も同時に表 14 に示したが、異方導電性とシール接着適性のいずれも優れていることが判明した。

## 実施例 28

20 実施例 12 で調整した本発明の液晶表示セルシール剤用組成物 (E 12) 100 部に対し、積水ファインケミカル社製の導電ビーズ・商品名「マイクロパールAU-205」7.52 部を加えてなる組成物 (E 28) を得た。

液晶表示セルシール剤用組成物 (E 28) のシール剤物性を表 14 に示した。

25 液晶表示セルシール剤用組成物 (E 28) を用いて、実施例 1 と同様に接合シール試験を実施し、接合シール試験結果ならびにシール耐久性試験結果を表 14 に示した。得られたセルは、セルのクサビ開き試験において接着剤の一部凝集破壊であり、接着信頼性に優れていることが判明した。また、シール機能耐久性試

験 1 0 0 0 時間経過後の表示機能は良好であった。

異方導電性に関わる測定結果も同時に表 1 4 に示したが、異方導電性とシール  
接着適性のいずれも優れていることが判明した。

5 表 1 3

シール剤 組成物	主銘柄名	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	
	液晶表示セル用シール剤組成物	E21	E22	E23	E24	E25	E26	E27	E28	
シール剤 組成物	エポキシ樹脂							E5/ 100部	E12/ 100部	
	EPA-005	15.9								
	1, 6-HGDE						13			
	1-BPMG						6			
	エポトートYDCN702		3	2	2	2				
	エポELM-100		2	3	3	3				
	ゴム分散エポキシ樹脂									
	(a)	21.8								
	(b)		23	25	25	25	26			
	硬化剤									
	NN						14.5			
	DC-NA			3.5						
	CH-NA			3.5						
	エステル化PSM4261			16	16	16				
	エステル化NA	18								
	エステル化NN	9.8								
	エステル化DCN(dcpq変性/ホ'ラック)		4							
	エステル化CHNA		4							
	エステル化CHN		16.5							
	エステル化OP				2					
	エステル化SP				5					
	エカテル化S1					3.5				
	エカテル化CBA					3.5				
	FPI5138						14.5			
	硬化促進剤									
	6302T				1	1	1	3		
	PZO	2	1.5	1	1	1	0.2			
	シランカップリング剤									
	Y9030							1.5		
	KBM403	1.3	2	2.5	2.5	2.5				
	無機質充填剤									
	UA-5106	10								
	MU120	2	1	2.5	2.5	2.5	1.3			
	SO-A800	6								
	SO-A805		14.5	20	20	20	20			
	CR125			2	2	2				
	CR-10									
	CR-10-3		10							
	溶剤									
	メチルカルビトール	13.2								
	グリコル7'DM		8.5							
	PGDA		10							
	PGMEA			18	18	18				
	導電ペース									
	ミクロハールAU-205							5.26部	7.52部	
	小計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	105.26部	107.52部
	キャップコントロール剤									
	6μmガラス短繊維		2	2	2	2	2	2		
合計		102	102	102	102	102	102	105.26部	107.52部	

記号の説明:ミクロハールAU-205

積水ファインケミカル社製品(金メッキシリステレス/平均粒子径5μ、最大粒子径6.5μ、最小粒子径4μm)

表 14

主銘柄名	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
枚葉熱プレス適正	適す	適す	適す	適す	適す	適す	適す	適す
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○
塗布作業性	△	△	△	○	○	○	○	○
Bステージ適正	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
遊離イオン	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
硬化体硬度	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	○
熱時貯蔵弾性率	○	○	○	○	○	○	○	○
透過性60℃/80℃	◎/◎	◎/◎	○/◎	○/◎	○/○	○/○	○/○	◎/◎
吸水率30分	0.26	0.21	0.56	0.41	0.39	0.48	1.42	0.44
吸水率3時間	0.27	0.22	0.58	0.43	0.4	0.49	1.33	0.43
吸水率5時間	0.27	0.22	0.6	0.43	0.41	0.5	1.32	0.42
Tg	148	120	139	146	145	137	127	145
硬化開始温度	57	63	54	73	73	75	101	57
発熱トップ温度	151	155	148	160	159	161	161	151
線膨張係数	42ppm	48ppm	45ppm	42ppm	43ppm	44ppm	45ppm	51ppm
接合シール試験結果	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
シールラインの乱れの有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
貫通泡/シール不良の有無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
セルのガスバリア試験	○	◎	○	○	○	○	◎	◎
液晶とのインタクション	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
非染み出し性試験結果	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎
シール耐久性	250Hrs 500Hrs 1000Hrs	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ○	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎
上下導通性	なし	なし	なし	なし	なし	なし	<1Ω	<1Ω
異方導電性	なし	なし	なし	なし	なし	なし	良好	良好

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物は、実施例 1 乃至実施例 28 で明らかなように、硬化体を煮沸水に 30 分浸漬させて測定される吸水率が 2 % 以下と低い特徴を持つことが明らかである。また、

イ. 貯蔵安定性ならびに塗布作業性が良好、

5 ロ. プレキュアー後の仮接着性が高い、

ハ. 枚葉プレス加熱接着方式に適合すると共に、非しみ出し性、非貫通泡性、シールラインの直線性、正確なギャップ幅制御性が優れている、

ニ. 接着シール信頼性に優れている、

ホ. その硬化体は 80℃低透湿性に優れている、

10 ヘ. 組成物から移行する電気伝導性イオンの存在が低く抑えられている、  
よって、

ト. 高温時の接着耐久性や、得られる液晶表示セルの高温多湿環境下での長時間表示安定性を確保することができる。

特に、本発明の液晶表示セルシール剤用組成物で製造された液晶表示素子は、  
15 シール機能耐久性が 1000 時間を越える高機能性を持つことが明らかである。

一方、比較例 1 または比較例 2 で明らかなように、遊離性イオンを多く含む液晶表示セルシール剤用組成物では、表示機能耐久性に欠けることと同時に、ジヒ  
ドラジドを主な硬化剤とするエポキシ樹脂組成物は、2 % を越す高吸水性を持つ  
という問題があり、また、比較例 3 では本発明の液晶表示セルシール剤用組成物  
20 成分として本発明の硬化促進剤を含有していない例であるが、未硬化または脆弱  
な硬化物しか得られない。また、比較例 4 は硬化促進剤として良く知られる 2-  
エチルー 4-メチルイミダゾールを用いてなる例であるが、そのシール剤はポット  
ライフ適性が無く、塗布作業性に致命的な問題を持つ。さらに、比較例 5 では硬  
化促進剤として良く知られるトリフェニルフォスフィンを用いた例であるが、比  
25 較例 4 と同様、ポットライフが極めて短く、塗布作業性に致命的な問題を持つこ  
とが明らかとなった。

比較例 6 及び比較例 7 では、硬化剤配合量を過少または過大とした例であるが、そのいずれにおいても硬化不良または接着不良を呈し、実質的に液晶表示セル製造に適さないことが明らかである。また、比較例 8 ならびに比較例 9 では硬化促進剤なし、または過大とした例であるが、前者は硬化不良ならびに接着性に欠けること、後者は硬くて脆い硬化体しかえられず、しかもギャップ制御性や接着付与性に著しく欠けることが明らかである。

すなわち、本発明の液晶表示セル用シール剤を用いた液晶表示素子または液晶表示セルシール剤用組成物を用いて製造された液晶表示素子は、高温多湿環境下での長時間表示安定性が確保できることが特徴である。

10

#### 産業上の利用可能性

本発明の液晶表示セルシール剤用組成物は高温多湿下においても長時間安定した液晶表示素子機能を保持した液晶表示パネルの製造を可能にすると共に、枚葉型プレス加熱接着法式にも対応でき、これを用いて製造された液晶表示素子は、時計、卓上計算機、テレビ、携帯電話、各種のモバイル機器、パソコン、電子手帳、車両等で使用されるディスプレイとして好ましく用いることができる。

15

また、本発明の異方導電性機能を合わせもつ液晶表示セルシール剤組成物は、その応用利用の可能性として、例えば微細加工された回路基板の金属端子と半導体素子ならびにその IC 搭載基板上の微細な金属端子間を電氣的に接続する異方導電性接着剤または異方導電性フィルム等が挙げられる。また、更には有機 EL 素子形成用シール剤、イン・プレーン型電気泳動方式を採用したフラットパネルディスプレイ形成用シール剤、フィルム型液晶を用いたペーパーライクなディスプレイ形成用シール剤、有機太陽電池パネル製造用シール剤、電気絶縁性塗料などとしてもおおいに利用可能である。

20

## 請 求 の 範 囲

1. 液晶表示セルシール剤用組成物の硬化体からなる液晶表示素子のシール剤であって、該硬化体の吸水率が2質量%以下であることを特徴とする液晶表示セル用シール剤。  
5
2. 厚み100  $\mu\text{m}$ の硬化膜を通過する80℃透湿度が200  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h r s}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の液晶表示セル用シール剤。
3. シール剤0.1質量部に対し、液晶1質量部の割合で、145℃、1時間接触させた後の液晶の比抵抗値が、接触前の液晶の比抵抗値の250倍以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の液晶表示セル用シール剤。  
10
4. エポキシ樹脂を多価フェノール化合物、多価フェノール樹脂及びそれらのエステル化物から選んだ少なくとも一種からなる硬化剤で硬化したものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤。
5. アルキル尿素誘導体及びフォスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1  
15 種からなる硬化促進剤を用いたものであることを特徴とする請求項4記載の液晶表示セル用シール剤。
6. (1) エポキシ樹脂と(2) 多価フェノール化合物、多価フェノール樹脂及びそれらのエステル化物から選んだ少なくとも一種からなる硬化剤及び(3) アルキル尿素誘導体、フォスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる硬化促進剤とを含有してなる液晶表示セルシール剤用組成物。  
20
7. (1) エポキシ樹脂20乃至88.9質量部と(2) 多価フェノール化合物、多価フェノール樹脂及びそれらのエステル化物から選んだ少なくとも一種からなる硬化剤10乃至50質量部及び(3) アルキル尿素誘導体、フォスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種からなる硬化促進剤0.1乃至20質量部とを含有してなる請求項6記載の液晶表示セルシール剤用組成物。  
25
8. 組成物と同質量の純水とを混和させて得られる水溶液のイオン伝導度が1



0 mS/m以下であることを特徴とする請求項6又は7記載の液晶表示セルシール剤用組成物。

9. 組成物の硬化体の吸水率が2質量%以下であることを特徴とする請求項6又は7記載の液晶表示セルシール剤用組成物。

5 10. 組成物の硬化膜の厚み100  $\mu\text{m}$ を通過する80℃透湿度が200 g/m<sup>2</sup>・24 h r s以下であることを特徴とする請求項6又は7記載の液晶表示セルシール剤用組成物。

11. 組成物0.1質量部に対し、液晶1質量部の割合で、145℃、1時間接触させた後の液晶の比抵抗値が、接触前の液晶の比抵抗値の250倍以下であることを特徴とする請求項6又は7記載の液晶表示セルシール剤用組成物。

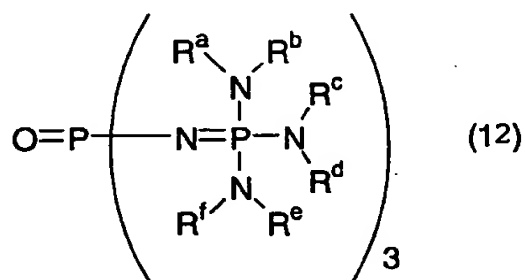
12. 0℃以下の軟化点温度を持ち、その一次粒子の平均粒子径が5  $\mu\text{m}$ 以下であるゴム状ポリマー微粒子を液晶表示セルシール剤用組成物中に占める割合で1及至25質量%含有してなる請求項6又は7記載の液晶表示セルシール剤用組成物。

13. 硬化剤が、フェノールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールアラルキル樹脂、脂環化合物変性フェノールノボラック樹脂、脂環化合物変性ナフトールノボラック樹脂、多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂、多価フェノール単量体、ポリビニルフェノール、ビニルフェノール共重合体、ポリイソプロペニルフェノール、ポリイソプロペニルフェノール共重合体、エステル化フェノールノボラック樹脂、エステル化フェノールアラルキル樹脂、エステル化ナフトールノボラック樹脂、エステル化ナフトールアラルキル樹脂、エステル化脂環化合物変性フェノールノボラック樹脂、エステル化脂環化合物変性ナフトールノボラック樹脂、エステル化多環芳香族化合物変性ノボラック樹脂、エステル化多価フェノール単量体、エステル化ポリビニルフェノール、エステル化ビニルフェノール共重合体、エステル化ポリイソプロペニルフェノール、エステル化ポリイソプロペニルフェノール共重合体から選んだ少

なくとも一種である請求項 6 又は 7 記載の液晶表示セルシール剤用組成物。

1 4. アルキル尿素誘導体が、3-(p-クロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(o,p-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、2,4-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエン、2,6-[ビス(1,1-ジメチル尿素)]トルエンから  
5 選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の液晶表示セルシール剤用組成物。

1 5. フォスファゼン化合物が一般式 (1 2) で示される少なくとも1種であることを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の液晶表示セルシール剤用組成物。



15 (但し、式中  $\text{R}^{\text{a}}$  は乃至  $\text{R}^{\text{f}}$  は水素原子、炭素数 1 乃至 10 の直鎖、分岐または環状のアルキル基、または炭素数 6 乃至 10 のアリールまたはアラルキル基を表し、全て同一であっても異なってもよい。)

1 6. 請求項 6 又は 7 記載の組成物 100 質量部に対し、さらに、導電性ビーズ 1 乃至 15 質量部を含有してなる液晶表示セルシール剤用組成物。  
20

1 7. 請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の液晶表示セル用シール剤を用いた液晶表示素子。

1 8. 請求項 6 乃至 1 6 のいずれかに記載の液晶表示セルシール剤用組成物を用いて得られる液晶表示素子。

25 1 9. TN 液晶、STN 液晶、強誘電液晶、反強誘電液晶のいずれかを用いてなる液晶表示素子の製造に際し、請求項 6 乃至 1 6 のいずれかに記載の液晶表示

セルシール剤用組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、50乃至120℃の温度でプレキュア後、もう一方の対基板を位置合わせを行って重ね合わせ、仮固定後、その対基板を80乃至200℃で熱圧縮処理し、該対基板を1乃至7  $\mu\text{m}$ の範囲  
5 5で均質な厚みに接合固定して液晶表示セルを作り、該セル内に液晶材料を注入し、注入孔を光硬化型液晶シール剤組成物または2液型液晶シール剤組成物で封孔させることを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

20. TN液晶、STN液晶、強誘電液晶、反強誘電液晶のいずれかを用いてなる液晶表示素子の製造に際し、請求項6乃至16のいずれかに記載の液晶表示  
10 セルシール剤用組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、50乃至120℃の温度でプレキュア後、液晶を滴下させて空気を閉じ込めない様にもう一方の対基板を重ねあわせ、位置合わせして仮固定後、その対基板を80乃至150℃で熱圧縮処理し、該対基板を1乃至7  $\mu\text{m}$ の範囲で均質な厚みに接合固定させた後、呼吸孔  
15 を光硬化型液晶シール剤組成物または2液型液晶シール剤組成物で封孔させることを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

21. 請求項19又は20記載の液晶表示素子の製造方法によって得られる液晶表示素子。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08814

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G59/62, C08G59/40, C08L63/00, G02F1/1339

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G59/62, C08G59/40, C08L63/00-10,  
G02F1/1339

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 07-109405, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 25 April, 1995 (25.04.95), Claims; Par. Nos. [0009] to [0010] (Family: none)	1-21
A	JP, 11-246743, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 14 September, 1999 (14.09.99), Claims (Family: none)	1-21
A	JP, 11-326923, A (Ricoh Company, Ltd.), 26 November, 1999 (26.11.99), Claims; Par. No. [0028] (Family: none)	1-21
A	EP, 839820, A2 (Daimler-Benz Aktiengesellschaft), 06 May, 1998 (06.05.98), Claims & JP, 10-168428, A Claims	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 06 March, 2001 (06.03.01)	Date of mailing of the international search report 13 March, 2001 (13.03.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C08G59/62, C08G59/40, C08L63/00, G02F1/1339

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C08G59/62, C08G59/40, C08L63/00-10, G02F1/1339

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 07-109405, A (三井東圧化学株式会社), 25. 4月. 1995 (25. 04. 95) 特許請求の範囲, [0009] - [0010] 段落 (ファミリーなし)	1-21
A	JP, 11-246743, A (三井化学株式会社), 14. 9月. 1999 (14. 09. 99) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-21
A	JP, 11-326923, A (株式会社リコー), 26. 11月. 1999 (26. 11. 99) 特許請求の範囲, [0028] 段落 (ファミリーなし)	1-21
A	EP, 839820, A2 (Daimler-Benz Aktiengesellschaft),	1-21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 03. 01

国際調査報告の発送日

13.03.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

印

4 J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	6. 5月. 1998 (06. 05. 98) クレーム & J P, 1 0-168428, A, 特許請求の範囲	